



Departament de Ciència dels
Materials i Enginyeria Metal·lúrgica

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

TESIS DOCTORAL

Respuesta mecánica bajo sollicitaciones
de contacto esférico en aceros recubiertos.

Autora: Giselle Ramírez Sandoval

Director: Luis M. Llanes Pitarch

*Tesis presentada para optar al grado de Doctor
en la Universitat Politècnica de Catalunya
Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona (ETSEIB).*

Barcelona, Marzo de 2012



Acta de qualificació de tesi doctoral

Curs acadèmic:

Nom i cognoms
GISELLE RAMÍREZ SANDOVAL

DNI / NIE / Passaport
X8625971-M

Programa de doctorat

Unitat estructural responsable del programa

Resolució del Tribunal

Reunit el Tribunal designat a l'efecte, el doctorand / la doctoranda exposa el tema de la seva tesi doctoral titulada

_____.

Acabada la lectura i després de donar resposta a les qüestions formulades pels membres titulars del tribunal, aquest atorga la qualificació:

☐ APTA/E ☐ NO APTA/E

(Nom, cognoms i signatura)		(Nom, cognoms i signatura)	
President/a		Secretari/ària	
(Nom, cognoms i signatura)	(Nom, cognoms i signatura)	(Nom, cognoms i signatura)	
Vocal	Vocal	Vocal	

_____, _____ d'/de _____ de _____

El resultat de l'escrutini dels vots emesos pels membres titulars del tribunal, efectuat per l'Escola de Doctorat, a instància de la Comissió de Doctorat de la UPC, atorga la MENCIÓ CUM LAUDE:

☐ SI ☐ NO

(Nom, cognoms i signatura)	(Nom, cognoms i signatura)
Presidenta de la Comissió de Doctorat	Secretària de la Comissió de Doctorat

Barcelona, _____ d'/de _____ de _____

A mis padres por su apoyo
incondicional en la distancia...

Y a mi compañero de viaje,
por tus desvelos solidarios...

AGRADECIMIENTOS

Sin lugar a duda este es un apartado muy especial, donde se ve reflejado que la tesis doctoral no es un trabajo individual sino es el resultado final del esfuerzo de trabajo en equipo. Por ello, me complace agradecer a todas las personas que de forma directa e indirecta han contribuido a la realización de este proyecto.

Agradezco infinitamente el tiempo, la dedicación, el soporte moral e intelectual que me ha brindado pacientemente el profesor Luis Llanes, director de esta Tesis Doctoral. Sus conocimientos y amplia experiencia en este campo de trabajo han sido la guía para encaminar esta investigación. Sin embargo, el aprendizaje más valioso que me ha aportado es la forma de generar alternativas de solución ante cualquier problema, muchas gracias.

A todos los miembros del CIEFMA, tanto a los que están como a los que se han marchado, a su director Marc Anglada y a los profesores Antonio Mateo, Emilio Jiménez (por recordarme la ciencia de los objetos cotidianos), Núria Salán (por compartir tus experiencias), y Gemma Fargas (por hacer sentirme como en casa). También a aquellos que en el laboratorio me ayudaron a buscar alternativas: Alvaro Mestra (por su aporte de ideas ingeniosas tras correr unos cuantos km.), Francesc Heredero (por estar en laboratorio hasta tarde, aún siendo viernes), Jordi Mir (por darme ánimos durante los ensayos fallidos) y Fernando García. También a Yadir Torres por su apoyo y seguimiento a lo largo de la tesis. Asimismo, agradezco a mis amigos y pequeña familia multicultural Carlos Botero, Ana Zapata, David Coureaux, Zamir de Armas, Alexey Goez, Ravi Kiran Chintapalli y Astrid Rueda. Gracias a todos ellos por enseñarme el significado del trabajo en equipo.

A los que me dieron la bienvenida al departamento Alejandro Muñoz, Jorge Valle, Elena Tarrés, Milena Arciniegas, Luca Cesaracciu y Gonzálo Varela. También agradezco a las personas con las que compartí largas horas de estancia en oficina, pero que a su lado eran amenas Gemma Mestres y Lluís M. Delgado. Agradezco también a los estudiantes que realizaron su proyecto de fin de carrera en el grupo, en especial a Javier Nieto, Raquel Caballero, Delphine Coridier, Wenche Merete Dønheim, Fabiola Espinoza y Anna Ingebrand.

A todos los profesores y becarios de los otros grupos de investigación, y al personal técnico, administrativo y de servicio del Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica de la Universitat Politècnica de Catalunya. A Montse Marsal y José María Manero, del servicio de microscopía electrónica del departamento, por su colaboración y por las largas horas compartidas frente al microscopio. A los técnicos Nestor Veglio (QEDP), Trifon Trifonov y Montse Domínguez del Centre de Recerca en Nanoenginyeria (CRnE) por la utilización del equipo de difracción de rayos X, el FIB y el perfilómetro mecánico.

También agradezco a los miembros del proyecto Forma0 liderado por SEAT y financiado por CDTI en el programa CENIT. Agradezco especialmente la colaboración de Isaac Valls y Begoña Casas de ROVALMA S.A, Francesc Montalá de la empresa TTC, así como a Agurtzane Martínez, Rebeca Bueno y Jonathan Fernández de AIN. De la Fundació CTM Centre Tecnològic hago una especial mención al Dr. Daniel Casellas y a la Dra. Montse Vilaseca, a quienes agradezco su apoyo para la finalización de esta tesis.

Asimismo, me gustaría agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México por la concesión de la beca No. 191451.

Finalmente, y sin restar importancia, agradezco a mis padres Luchita y Juan el soporte moral y emocional a 9000 km de distancia, con su entusiasmo por aprender nuevas formas de comunicación que han logrado reducir la distancia. A Iván mi compañero de viaje, le agradezco su paciencia a lo largo de esta etapa, por escuchar atentamente mis ideas “sin sentido”, por brindarme momentos de inspiración, y darme ánimos para finalizar esta etapa. A Javier y Maria José quienes me han cuidado de mí como unos padres y a quienes aprecio como tal. A la familia Sandoval por motivarme a seguir adelante aunque ello represente estar lejos de la tierra, y a la familia Murillo hacerme sentir parte de ésta. Gracias a todos ellos por su amor incondicional.

Es probable que olvide mencionar en estas páginas algunos nombres, pero ello no significa que de forma directa o indirecta no hayan contribuido a la finalización de este trabajo,

Muchísimas gracias a todos.

RESUMEN

La incorporación de recubrimientos de alta dureza en el diseño de utillajes de conformado ha adquirido una importancia relevante en los últimos años, principalmente con el objetivo de reducir la aparición de mecanismos de desgaste visibles en la superficie de dichos componentes. Dentro de la amplia gama de técnicas destinadas a la modificación superficial, la deposición de recubrimientos a partir de fase vapor suele ser la más idónea para cubrir con los exigentes requisitos de acabado superficial y tolerancias dimensionales que precisan ciertas herramientas, específicamente aquellas destinadas al sector automotriz. Sin embargo, aún cuando las capas finas reducen el impacto de las elevadas sollicitaciones tribológicas, el fallo vinculado a fatiga por contacto sigue representando un problema a combatir en los utillajes de conformado. Este fenómeno se ha enfatizado en procesos convencionales de embutición, corte y troquelado por la introducción de chapas elaboradas de aceros de alta resistencia que requieren de impactos de mayor presión. Desde esta perspectiva, el sustrato juega un papel primordial como soporte de carga y cualquier daño subsuperficial que ocurra en él puede incidir en el desprendimiento prematuro de la capa, acelerando así el proceso de desgaste.

Actualmente son escasas las técnicas estandarizadas diseñadas para evaluar el comportamiento de un sistema sustrato-recubrimiento sometido a sollicitaciones de carga por contacto cíclico. Es por ello que el objetivo de este trabajo consistió en realizar un estudio sistemático de la respuesta a la fatiga por contacto esférico en sistemas integrados por capas finas cerámicas depositadas sobre aceros de herramienta para trabajo en frío. En este sentido, la simplicidad y reproducibilidad experimental a pequeña escala hacen del ensayo por indentación esférica una técnica fiable para inducir un elevado campo de tensiones con cargas puntuales relativamente bajas y finamente controladas con un sistema servohidráulico. Con ello fue posible comparar la respuesta al contacto esférico bajo sollicitaciones monotónicas y cíclicas, donde el nivel de degradación de los sistemas por efecto de la fatiga se evaluó en términos de la aparición tanto de daño de carácter cohesivo como del fallo en la intercara sustrato-recubrimiento (delaminación).

La selección de materiales se realizó a partir de la premisa de sistemas recubiertos utilizados o potencialmente aplicables en el sector de los utillajes de conformado. El estudio se dividió en dos partes: una primera utilizando como variable el “sustrato” para determinar la influencia microestructural de tres calidades de aceros herramienta para trabajo en frío (DIN 1.2379, Universal y HWS); y por la otra, empleando como variable el “recubrimiento”, utilizando para ello capas finas de alta dureza de nitruro de titanio (TiN) y carburo de titanio (TiC), así como un recubrimiento de bajo coeficiente de fricción de metal - carbono hidrogenado, tipo W-C:H.

Los resultados demostraron que tanto las características microestructurales del sustrato como las propiedades químicas y mecánicas del recubrimiento son variables trascendentes en el comportamiento global del sistema. Por un lado, la influencia de la configuración microestructural del acero utilizado como sustrato en un sistema recubierto se hizo evidente al observar diferencias en la aparición del mecanismo de delaminación, específicamente para un recubrimiento de TiN depositado físicamente a partir de fase vapor. Dichas diferencias no fueron distinguibles utilizando un ensayo convencional de rayado, ni simples indentaciones bajo sollicitaciones de carga monotónica, pero sí mediante la aplicación de cargas repetitivas por indentación esférica. Se identificó como parámetro relevante la combinación óptima entre la resistencia y la tenacidad intrínseca de los carburos primarios, específicamente de los aceros Universal y HWS, así como la morfología más redondeada, menor dimensión y distribución más homogénea de dichos carburos, comparados con los existentes en el acero 1.2379. En términos generales, las características microestructurales del acero pulvimetalúrgico demostraron ser las más favorables para aumentar la adherencia en la intercara sustrato-recubrimiento bajo sollicitaciones de contacto cíclico.

En referencia al recubrimiento, se observó que la presencia de microgotas es un fenómeno crítico que favorece la nucleación de fisuras. En los recubrimientos TiC (CVD) y TiN (PVD) depositados sobre un acero Universal, el colapso de microgotas fue visible tras ser indentadas sucesivamente. En el primer caso, éstas se desprenden con facilidad y actúan como un tercer cuerpo que conlleva a un fenómeno claro de desgaste, mientras que en el segundo dichas gotas actúan como enlaces con las grietas provenientes de la intercara. Por otro lado, la ausencia de microgotas en la superficie del TiN y el W-C:H, depositadas por CVD y PVD respectivamente, inhibió la emergencia del daño cohesivo.

Finalmente, la resistencia al desprendimiento del TiN depositado sobre un sustrato de acero Universal, bajo solicitaciones de contacto cíclico, aumentó significativamente al utilizar un proceso de deposición química a partir de fase vapor a presión reducida. Esto dió como resultado una capa fina libre de microgotas en la superficie, y una zona intermedia de difusión química que favorece altamente la adherencia entre la capa y el sustrato.

ABSTRACT

In recent years hard coatings have acquired a significant importance in the microstructural and micromechanical design of forming tools. Among the wide range of surface modification techniques, physical and chemical vapour deposition (PVD and CVD) are the most suitable routes to meet the demanding requirements of surface finish and dimensional tolerances that need some specific tools, such as those for the automotive sector. However, although thin films tend to reduce the impact of tribological service conditions, improved resistance against contact fatigue failure still remains a challenge in the forming tools. The latter has been emphasized in drawing, die cutting and punching processes, where the introduction of advanced high strength steels requires higher impact pressures than those used in conventional metal sheets. In those cases, the load is mainly supported by the substrate. Thus, if any subsurface damage occurs in coated tools, then a premature detachment of the layer could be produced accelerating the wear damage mechanism. However, standardized experimental techniques designed to evaluate the contact fatigue behaviour of coated systems are scarce.

Following the above ideas, the aim of the present work was to conduct a systematic study of the contact response and damage mechanisms, under both monotonic and cyclic loading, of conventional thin films deposited onto cold-work tool steels. In doing so, the spherical indentation technique was used to simulate a typical “blunt” in-service condition and to identify damage evolution associated with increasing load or number of cycles using a small dimension size of samples. Experimental procedure was based on determining critical applied loads and pressures for emergence and evolution of distinct damage modes: circumferential cracking, cohesive spallation and interfacial decohesion.

The materials were selected following the criteria of coated systems currently used or potentially applicable as forming tools in industry. The study was divided into two parts: 1) "substrate" used as a variable to determine the influence of three microstructurally distinct cold work tool steels (DIN 1.2379, Universal and HWS); and then 2) "coating" employed as a variable selecting hard

coatings such as titanium nitride (TiN) and titanium carbide (TiC), and a low friction coating such as metal - hydrogenated carbon (W-C:H).

Experimental results showed that microstructural characteristics of the substrate as well as chemical and mechanical properties of the coating have an important influence in the overall coated system behavior. Concerning substrate influence, differences are clearly evidenced by considering coating detachment under contact fatigue as the critical damage mechanism, specifically for a TiN coating deposited by PVD. On the other hand, conventional scratch tests and even tests under monotonic spherical indentation, were not able to discriminate differences on the mechanical response of the three coated steels studied. In this regard, microstructural effects at the substrate level were rationalized on the basis of crack nucleation resistance of the existing primary carbides as the main reason for the distinct adhesive fatigue response observed. Hence, the optimum intrinsic strength/toughness of primary carbides in HWS and Universal steels as well as their finer and more regular morphology, as compared to the 1.2379 steel, were suggested as key factors for the improved contact fatigue strength exhibited by their corresponding coated systems. This was particularly true for the PM tool steel, where adhesive fatigue failure was completely suppressed as a consequence of their finer and homogeneously distributed primary carbides.

Regarding coating properties, droplets were discerned to be detrimental seeds for crack nucleation and cohesive failure at the film surface. The collapse of droplets was visible after cyclic indentation test, specifically on TiC (CVD) and TiN (PVD) thin films. In the first case, they were easily detached and act as a third-body which led to a clear phenomenon of wear, while for the second coating droplets acted as links with cracks emerged from the interface. Furthermore, the absence of droplets on the surface of TiN and W-C:H deposited by CVD and PVD respectively, inhibited the emergence of cohesive damage mode.

Finally, delamination resistance of TiN deposited on a steel substrate Universal under cyclic contact loads increased significantly by using a process of low-pressure chemical vapour deposition (LPCVD). This resulted in a droplet-free thin film, and an intermediate zone of chemical diffusion that improve the adhesion between the layer and substrate.

ÍNDICE

CAPÍTULO I. Sistemas sustrato-recubrimiento: la importancia de la configuración microestructural del conjunto bajo solicitaciones de contacto.....	1
1.1 Referencias.....	10
CAPÍTULO II. El sustrato: aceros de herramienta para trabajo en frío.....	15
2.1 Clasificación de los aceros de herramienta.....	17
2.2 Procesos de elaboración de aceros de herramienta.....	20
2.3 Aceros de herramienta para trabajo en frío: estado del arte.....	25
2.3.1. <i>Principales mecanismos de fallo en aceros de herramienta para trabajo en frío...</i>	27
2.4 Procedimiento experimental.....	30
2.4.1. <i>Materiales del sustrato.....</i>	30
2.4.2. <i>Caracterización microestructural del sustrato: carburos primarios.....</i>	32
2.5 Características microestructurales y mecánicas de los aceros de herramienta para trabajo en frío.....	35
2.6 Referencias.....	39
CAPÍTULO III. El recubrimiento: capas duras depositadas a partir de fase vapor...	43
3.1 Clasificación de los recubrimientos duros.....	45
3.2 Técnicas de fabricación de capas duras: deposición a partir de fase vapor.....	47
3.2.1 <i>Deposición física a partir de fase vapor (PVD).....</i>	49
3.2.2 <i>Deposición química a partir de fase vapor (CVD).....</i>	54
3.3 Etapas de la deposición de recubrimientos: nucleación y crecimiento.....	57
3.4 Recubrimientos duros a evaluar: estado del arte.....	62
3.4.1 <i>Nitruro de titanio (TiN).....</i>	62
3.4.2 <i>Carburo de titanio (TiC).....</i>	63
3.4.3 <i>Carbono tipo diamante (DLC).....</i>	64

3.5	Procedimiento experimental: técnicas de caracterización microestructural y mecánica de los recubrimientos investigados.....	68
3.5.1	<i>Parámetros de deposición de las capas.....</i>	68
3.5.2	<i>Caracterización de la sección transversal: espesor de la capa, y morfología tanto del recubrimiento como de la intercara capa-sustrato.....</i>	70
3.5.3	<i>Caracterización superficial: rugosidad y densidad de defectos.....</i>	74
3.5.4	<i>Análisis de la composición química, la estructura y la textura cristalográfica.....</i>	77
3.5.5	<i>Dureza intrínseca del recubrimiento.....</i>	82
3.5.6	<i>Ensayo de resistencia al rayado (Scratch test).....</i>	85
3.6	Características microestructurales y mecánicas de los recubrimientos.....	88
3.6.1	<i>Espesor de la capa, y morfología tanto del recubrimiento como de la intercara sustrato/recubrimiento.....</i>	88
3.6.2	<i>Rugosidad, topografía y densidad de defectos superficiales.....</i>	95
3.6.3	<i>Perfiles de composición química.....</i>	99
3.6.4	<i>Caracterización cristalográfica.....</i>	102
3.6.5	<i>Dureza intrínseca del recubrimiento.....</i>	107
3.6.6	<i>Resistencia al rayado.....</i>	110
3.7	Referencias.....	116

CAPÍTULO IV. Contacto por indentación esférica..... 123

4.1	Teoría de contacto esférico: materiales homogéneos y sistemas recubiertos.....	125
4.1.1	<i>Mecanismos de daño inducidos en el régimen elástico.....</i>	125
4.1.2	<i>Mecanismos de daño inducidos en el régimen plástico.....</i>	127
4.1.3	<i>Mecanismos de daño inducidos bajo solicitaciones de contacto esférico monotónico en sistemas recubiertos.....</i>	129
4.1.4	<i>Mecanismos de daño inducidos por solicitaciones de contacto esférico cíclico en materiales recubiertos.....</i>	134
4.2	Procedimiento experimental para la evaluación de la respuesta mecánica de sistemas recubiertos bajo solicitaciones de contacto esférico.....	138
4.2.1	<i>Indentación esférica bajo solicitaciones de carga monotónica.....</i>	139
4.2.2	<i>Indentación esférica bajo solicitaciones de carga cíclica.....</i>	141
4.2.3	<i>Inspección y análisis de los mecanismos de daño.....</i>	142

4.3	Referencias.....	145
-----	------------------	-----

CAPÍTULO V. Contacto esférico en sistemas recubiertos: influencia de la configuración microestructural del sustrato..... 151

5.1	Protocolo de evaluación de sistemas recubiertos: variable sustrato.....	154
5.2	Resistencia al rayado y dureza intrínseca del nitruro de titanio depositado sobre aceros de herramienta con distintas configuraciones microestructurales.....	156
5.3	Respuesta al contacto por indentación esférica bajo solicitaciones de carga monotónica.....	159
5.4	Respuesta al contacto por indentación esférica bajo solicitaciones de carga cíclica.....	168
5.5	Análisis del sistema sustrato-recubrimiento en sección transversal.....	178
5.5.1	<i>Grietas circunferenciales</i>	185
5.5.2	<i>Daño cohesivo</i>	187
5.5.3	<i>Delaminación</i>	189
5.6	Conclusiones.....	196
5.7	Referencias.....	198

CAPÍTULO VI. Contacto esférico en sistemas recubiertos: influencia del recubrimiento en el comportamiento global del sistema..... 205

6.1	Protocolo de evaluación de sistemas recubiertos: variable recubrimiento.....	207
6.2	Respuesta al contacto por indentación esférica bajo solicitaciones de carga monotónica.....	209
6.3	Respuesta al contacto por indentación esférica bajo solicitaciones de carga cíclica.....	218
6.3.1	<i>Mecanismo de generación de grietas circunferenciales y radiales, así como de daño cohesivo</i>	221
6.3.2	<i>Mecanismo de desprendimiento de capa (delaminación)</i>	226
6.4	Conclusiones.....	235
6.5	Referencias.....	237

CAPÍTULO VII. Conclusiones finales y propuestas futuras.....	241
7.1 Conclusiones finales.....	241
7.2 Propuestas futuras.....	243
ANEXO 1. Huellas de nanoindentación.....	i
ANEXO 2. Mapas de secuencia del daño.....	ii
ANEXO 3. Publicaciones y congresos.....	v

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - 1	Diagrama de la estructura general de la tesis.....	8
Figura 1 - 2	Configuración de todos los sistemas sustrato-recubrimiento evaluados en esta tesis por la técnica de indentación esférica.....	9
Figura 2 - 1	Esquema del proceso de estratificación de redes de carburos.....	21
Figura 2 - 2	Sistema Fe- C: Diagrama de fases.....	21
Figura 2 - 3	Esquema del proceso de producción de los aceros de herramienta por vía pulvimetalúrgica.....	22
Figura 2 - 4	Esquema y micrografías de aceros convencionales ilustrando la orientación preferencial de los carburos primarios en: a) la dirección de forja; y b) la distribución de los mismos en la sección transversal. En el caso de aceros pulvimetalúrgicos, no se observa textura microestructural alguna.....	26
Figura 2 - 5	Esquema de los factores que condicionan la vida útil de la herramienta de conformado.....	27
Figura 2 - 6	a) Distribución de esfuerzos de Von Mises en un carburo primario cercano al nivel de carga monotónica a la cual falla. b) Concentración de tensiones dentro un aglomerado de carburos.....	28
Figura 2 - 7	Superficie correspondiente a un corte en sección transversal de los aceros a) 1.2379, b) Universal, y c) HWS. Los dos primeros exhiben carburos primarios claramente orientados en la dirección de forja, mientras que el tercero presenta carburos primarios distribuidos homogéneamente.....	32
Figura 2 - 8	Imágenes procesadas correspondientes a los aceros a) 1.2379 y b) Universal.....	33
Figura 2 - 9	Microestructura de los aceros a) 1.2379, b) Universal y c) HWS.....	35
Figura 2 - 10	Área acumulada en función del diámetro equivalente de carburos primarios en los aceros: a) 1.2379, b) Universal, y c) HWS.....	37
Figura 2 - 11	Distribución de los valores de factor de forma en función del diámetro equivalente de los carburos primarios.....	38
Figura 3 - 1	Representación esquemática de las cuatro zonas que constituyen un sistema sustrato-recubrimiento.....	44

Figura 3 - 2	Esquema de un sistema de deposición por arco catódico, mostrando el proceso de erosión del cátodo en el detalle (a).....	50
Figura 3 - 3	a) Expulsión de micropartículas líquidas a partir de la presión inducida por el plasma en el punto de evaporación del cátodo. b) Superficie de un recubrimiento de TiN con micropartículas.....	51
Figura 3 - 4	Esquema de un sistema de pulverización catódica (magnetron).....	52
Figura 3 - 5	Esquema del dispositivo de CVD a baja presión de Tratamientos Térmicos Carrera (TTC).....	56
Figura 3 - 6	Modos básicos de crecimiento de capas finas.....	58
Figura 3 - 7	Mecanismos de transferencia de masa.....	59
Figura 3 - 8	Representación esquemática de los diagramas estructura-zona propuestos por Thornton, los cuales están asociados a los procesos básicos de condensación: a) sombreado, b) difusión superficial y c) difusión.....	61
Figura 3 - 9	Estructura del diamante y grafito resultante de la hibridación de los átomos de carbono (izquierda). Diagrama de fase ternario para diferentes tipos de recubrimientos DLC en función de la hibridación sp ² , sp ³ y contenido de hidrógeno (derecha).....	65
Figura 3 - 10	Muestras utilizadas para evaluar la influencia del recubrimiento para un mismo sustrato.....	68
Figura 3 - 11	Metodología para adquirir superficies de fractura en sección transversal.....	71
Figura 3 - 12	Representación esquemática de un FIB con doble columna, donde el haz de iones y el de electrones son confocales en un ángulo de 54°.....	74
Figura 3 - 13	Dispositivo de medición de rugosidad y diagrama esquemático de sus componentes.....	74
Figura 3 - 14	Representación esquemática de la longitud de muestreo y <i>cut-off</i>	76
Figura 3 - 15	a) Microscopio de exploración láser confocal <i>OLS 3100</i> y b) diagrama esquemático de su funcionamiento.....	77
Figura 3 - 16	Esquemización de un dispositivo GD-OES.....	78
Figura 3 - 17	Fenómenos de interacción de rayos X con la materia.....	80
Figura 3 - 18	Esquema del fenómeno de difracción.....	81

Figura 3 - 19	a) Difractómetro comercial <i>Bruker AXS D8</i> ; y b) esquema de la configuración <i>Bragg-Brentano</i>	81
Figura 3 - 20	a) Curva de carga aplicada en función de la profundidad de penetración de un indentador (P-h). b) Representación esquemática de las profundidades durante el proceso de carga y descarga de una indentación puntiaguda.....	84
Figura 3 - 21	a) Equipo <i>Revetest CSM Instruments</i> con la configuración del ensayo de rayado, y b) representación esquemática del dispositivo de ensayo...	86
Figura 3 - 22	Secciones transversales correspondientes a una superficie de fractura de los recubrimientos estudiados: a) TiN (PVD), b) TiN (CVD), c) TiC (CVD) y d) W-C:H, depositados sobre un sustrato de acero Universal...	88
Figura 3 - 23	Secciones transversales correspondientes a una superficie desbastada y pulida manualmente y finalmente atacada con nital al 2%. Micrografías adquiridas por SEM de los recubrimientos: a) TiN (PVD), b) TiN (CVD), c) TiC (CVD) y d) W-C:H, depositados sobre un sustrato de acero Universal.....	90
Figura 3 - 24	Cortes selectivos en sección transversal de los recubrimientos a) TiN (PVD), b) TiN (CVD), c) TiC (CVD) y d) W-C:H (PVD) depositados en un acero Universal. El corte se realizó por FIB adquiriendo la imagen posteriormente con un haz de electrones (SEM) y un detector <i>In-lens</i>	91
Figura 3 - 25	Cortes selectivos en sección transversal de los recubrimientos: a) TiN (PVD), b) TiN (CVD), c) TiC (CVD) y d) W-C:H (PVD), depositados en un acero Universal. Las secciones son equivalentes a las de la figura 3-24, pero se han adquirido con un haz de iones focalizado a 30kV (SIM).....	92
Figura 3 - 26	Sección transversal pulida manualmente y atacada con Nital al 2% de los sistemas: a) TiN (CVD) + Universal y b) TiC (CVD) + Universal...	94
Figura 3 - 27	Topografías de las rugosidades de los recubrimientos: a) TiN (PVD), b) TiN (CVD), c) TiC (CVD), y d) W-C:H (PVD). Los valores para todos los ejes indicados vienen dados en μm	95
Figura 3 - 28	Morfología de microgotas en diferentes capas: a) TiN (PVD) y b) TiC (CVD).....	96
Figura 3 - 29	Cortes selectivos en sección transversal de microgotas del recubrimiento TiN (PVD): a) partículas iguales o menores a 2 μm , y b) partícula superior a 2 μm . Corte realizado por FIB, y cuya superficie estuvo expuesta a un haz de iones de Ga para revelar la microestructura.....	97

Figura 3 - 30	Densidad de defectos en función de su diámetro equivalente y volumen para los recubrimientos de: a) TiN (PVD) y b) TiC (CVD).....	99
Figura 3 - 31	Perfiles de composición en profundidad adquiridos para las capas: a) TiN (PVD) y b) TiN (CVD).....	100
Figura 3 - 32	Perfil de composición en profundidad del recubrimiento TiC (CVD)....	101
Figura 3 - 33	Perfil de composición en profundidad del recubrimiento W-C:H.....	102
Figura 3 - 34	Patrones de difracción de sustratos de acero Universal recubiertos con a) TiN (PVD) y b) TiN (CVD). Los picos del TiN se indican en la figura con sus direcciones cristalográficas correspondientes.....	103
Figura 3 - 35	Patrones de difracción de sustratos de acero Universal recubiertos con a) TiN (PVD) y b) TiN (CVD). Los picos del TiN se indican en la figura con sus direcciones cristalográficas correspondientes.....	105
Figura 3 - 36	Patrones de difracción del acero Universal recubierto con TiC (CVD)...	105
Figura 3 - 37	Patrones de difracción del acero Universal recubierto con W-C:H (PVD).....	106
Figura 3 - 38	Perfiles de dureza en función del desplazamiento, obtenidos por indentación instrumentada, para los sistemas TiN (PVD) + Universal y TiN (CVD) + Universal.....	108
Figura 3 - 39	Perfil de dureza en función del desplazamiento del sistema TiC (CVD) + Universal.....	109
Figura 3 - 40	Perfil de dureza en función del desplazamiento del sistema W-C:H + Universal.....	109
Figura 3 - 41	Micrografías de los canales de rayado y daños críticos observados en los sistemas: (a-c) TiN (PVD) + Universal; (d-f) TiN(CVD) + Universal; y (g-i) TiC + Universal.....	112
Figura 3 - 42	Evolución del daño generado por un ensayo de rayado sobre la superficie del sistema W-C:H + Universal, donde se observa: a) grietas radiales en la periferia y tensiles dentro del canal, b) inicio del desconche y c) delaminación en más de un 50% de la sección superficial del canal de rayado.....	113
Figura 3 - 43	a) Propagación acusada de la grieta radial y b) desconche de la capa a partir de una grieta radial en la proximidad del canal de rayado.....	114
Figura 3 - 44	Evolución del daño generado por un ensayo de rayado sobre la superficie del acero Universal desnudo, donde se observa grietas radiales en los carburos ubicados en la periferia del canal.....	115

Figura 4 - 1	Esquema de indentación Hertziana para la aparición de fisuras tipo anillo y cono.....	126
Figura 4 - 2	Esquema de la evolución de la zona deformada plásticamente por debajo de la indentación para: a) $p_0 = p_y$; b) $p_0 > p_y$; y c) $p_0 \gg p_y$	128
Figura 4 - 3	Escenarios de daño en sistemas sustrato-recubrimiento para relaciones de: a) $d > a$; b) $d < a$; y c) $d \ll a$	130
Figura 4 - 4	Diagrama de sección transversal de una indentación esférica aplicada sobre la superficie de un recubrimiento duro depositado sobre un sustrato dúctil.....	131
Figura 4 - 5	Mecanismos de daño en sección transversal de un recubrimiento de TiN deformado mediante nanoindentación esférica: a) deslizamientos intercolumnares y b) grietas transcolumnares.....	133
Figura 4 - 6	Mapa de modos de daño en sistemas deformados mediante nanoindentación, en función del espesor de recubrimiento y la dureza del sustrato.....	134
Figura 4 - 7	Gráfico de carga aplicada vs. número de impactos para un recubrimiento de CrN depositado sobre un sustrato de Al_2O_3	135
Figura 4 - 8	Diagrama esquemático del modelo de degradación generado por impacto dinámico sobre un recubrimiento cerámico.....	136
Figura 4 - 9	Diagramas de las distintas configuraciones de ensayo de contacto por indentación esférica implementadas en este estudio.....	138
Figura 4 - 10	Máquina sevohidráulica <i>Instron 8511</i> y configuración de ensayo por indentación esférica.....	140
Figura 4 - 11	Inspección del radio de los indentadores esféricos mediante microscopía confocal.....	141
Figura 4 - 12	Condiciones experimentales implementadas en los ensayos bajo cargas cíclicas.....	142
Figura 4 - 13	Diagrama de flujo para la preparación de muestras para el análisis del daño inducido en secciones transversales.....	144
Figura 5 - 1	Muestras utilizadas para evaluar la influencia del sustrato para un mismo recubrimiento.....	153
Figura 5 - 2	Diagrama de flujo correspondiente al protocolo de evaluación de la influencia del sustrato en sistemas recubiertos.....	155

Figura 5 - 3	Micrografías de los canales de rayado y daños críticos observados en los sistemas: (a-c) TiN (PVD) + 1.2379; (d-f) TiN (PVD) + Universal y (g-i) TiN (PVD) + HWS.....	157
Figura 5 - 5	Curvas presión de indentación- deformación para los tres sustratos desnudos y recubiertos: a) TiN (PVD) + 1.2379, b) TiN (PVD) + Universal y c) TiN (PVD) + HWS.....	161
Figura 5 - 6	Profundidad y huellas residuales en: a) acero desnudo 1.2379 y b) TiN (PVD) + 1.2379.....	162
Figura 5 - 7	Grietas circunferenciales observadas bajo solicitaciones de carga monotónica sobre la superficie del recubrimiento de TiN depositado por PVD sobre los aceros de herramienta: a) 1.2379 (800 N), b) Universal (1000 N) y c) HWS (900 N).....	164
Figura 5 - 8	Secciones del contorno de huellas residuales donde se distinguen fisuras radiales en la superficie de los sistemas: a) TiN + 1.2379 (2000 N), b) TiN + Universal (3500 N), así como la ausencia de ellas en el sistema c) TiN + HWS (4000 N).....	166
Figura 5 - 9	Diagrama de carga máxima aplicada en función del número de ciclos para los sistemas: a) TiN (PVD) + 1.2379, b) TiN (PVD) + Universal, y c) TiN (PVD) + HWS.....	168
Figura 5 - 10	Micrografías que esquematizan la evolución del daño al incrementar el número de ciclos bajo la aplicación de un nivel de carga máxima de 800 N sobre los sistemas: a) TiN (PVD) + 1.2379, b) TiN (PVD) + Universal, y c) TiN (PVD) + HWS.....	169
Figura 5 - 11	Mapas de elementos adquiridos por SEM de las huellas residuales correspondientes a una carga de 800 N aplicada durante 10^6 ciclos de los sistemas: a) TiN + 1.2379, b) TiN + Universal y c) TiN + HWS.....	170
Figura 5 - 12	Micrografías que permiten apreciar la densidad de microgotas sobre la superficie del recubrimiento TiN (PVD) depositado en los aceros de herramienta: a) 1.2379, b) Universal y c) HWS.....	174
Figura 5 - 13	Daño inducido bajo solicitaciones de carga cíclica sobre la superficie de aceros desnudos: a) 1.2379, b) Universal y c) HWS, así como sus equivalentes sistemas recubiertos: a) TiN + 1.2379, b) TiN + Universal, y c) TiN + HWS. La carga máxima fue de 800 N y se aplicó durante 10^6 ciclos.....	176
Figura 5 - 14	Aparición de grietas radiales producto de la aplicación de cargas monotónicas sobre la superficie de los aceros desnudos: a) 1.2379 (2000 N) y b) Universal (3500 N). c) Micrografía de la ausencia de grietas en la superficie del acero HWS, para una carga máxima aplicada de 4000 N.....	177

Figura 5 - 15	Secciones transversales correspondientes a los aceros: a) DIN 1.2379, b) Universal y c) HWS recubiertos con TiN. Asimismo, se muestra los defectos observados en el recubrimiento.....	179
Figura 5 - 16	Daño generado por indentación esférica cíclica aplicando una carga máxima de 700 N en los sistemas a) TiN + 1.2379 y b) TiN + Universal. La parte superior de las imágenes corresponde a la superficie recubierta, y la parte inferior a la sección transversal.....	180
Figura 5 - 17	Profundidad de huellas residuales de los sistemas: a) TiN + 1.2379 y b) TiN + Universal. Mediciones realizadas en muestras homogéneas mediante microscopía de láser confocal.....	181
Figura 5 - 18	Interior y periferia de las huellas residuales con la aplicación de 700 N de carga a diferentes niveles de ciclos sobre sistema TiN + 1.2379. Imágenes adquiridas por microscopía de láser confocal y por microscopía electrónica de barrido.....	182
Figura 5 - 19	Periferia e interior de las huellas residuales con la aplicación de (a-c) 700 N y (d-f) 800 N de carga a diferentes niveles de ciclos sobre sistema TiN + Universal. Imágenes adquiridas por microscopía electrónica de barrido.....	183
Figura 5 - 20	Periferia de las huellas residuales con la aplicación de a) 900 N de carga sometida a 10^4 ciclos, y b) 1000 N de carga monotónica. Imagen correspondiente al sistema TiN + HWS.....	184
Figura 5 - 21	Efecto de las microgotas ubicadas en el centro de la huella residual en los sistemas: a) TiN + 1.2379 y b) TiN + HWS. Las imágenes de contorno (c y d), adquiridas por microscopía de láser confocal, corresponden a la sección transversal de las microgotas e indican la presencia de deformación plástica localizada.....	184
Figura 5 - 22	Sección transversal de grietas circunferenciales inducidas con la aplicación de 600 N de carga durante a) 10^5 y b) 10^6 ciclos.....	186
Figura 5 - 23	Desprendimiento gradual de microgotas ubicadas en la periferia de una huella sometida a 800 N de carga durante a) 5×10^5 y b) 10^6 ciclos. Muestra homogénea del sistema TiN + Universal.....	187
Figura 5 - 24	Microgotas en el recubrimiento de TiN intrínsecas al proceso de deposición por arco catódico.....	188
Figura 5 - 25	Daño cohesivo generado a partir de microgotas ubicadas en la periferia de la huella. Sistema TiN + 1.2379 sometido a 800 N de carga durante 10^5 ciclos.....	189
Figura 5 - 26	Sistemas a) TiN + 1.2379, b) TiN + Universal y c) TiN + HWS. Imágenes adquiridas por microscopía óptica en campo brillante	

	aplicando un haz de luz polarizada, un lente analizador y un prisma DIC. Las líneas punteadas indican la presencia de irregularidades en la superficie del recubrimiento.....	190
Figura 5 - 27	Sección transversal de pandeos (bucklings) ubicados en la periferia de la huella, y fuera de la zona de delaminación, para los sistemas: a) TiN + 1.2379 y b) TiN + Universal. Condiciones evaluadas a P_{f3} durante 10^6 ciclos, correspondientes a cada sistema.....	191
Figura 5 - 28	Periferia de la huella (marcada por la línea discontinua) de los sustratos desnudos a) 1.2379 y b) Universal, sometidos a 500 y 800 N de carga, respectivamente, durante un millón de ciclos.....	192
Figura 5 - 29	Periferia de la huella (marcada por la línea discontinua) del sustrato desnudo 1.2379 sometido a 800 N de carga durante 10^6 ciclos.....	193
Figura 5 - 30	Sección transversal de la zona donde ya ha delaminado el recubrimiento y se aprecia una grieta radial. Indentación correspondiente a una carga de 800 N sometida a 10^6 ciclos en la superficie del sistema TiN + 1.2379.....	194
Figura 5 - 31	(a-c) Representación esquemática del mecanismo de delaminación inducido por fisuras en la intercara de un sistema sustrato-recubrimiento cuando se utiliza un acero con carburos de gran dimensión y con orientación de forja. (d-f) Representación esquemática del mecanismo de agrietamiento para un sistema con el sustrato pulvimetalúrgico.....	195
Figura 6 - 1	Muestras utilizadas para evaluar la influencia del recubrimiento para un mismo sustrato (acero Universal).....	206
Figura 6 - 2	Diagrama de flujo correspondiente al protocolo de evaluación de la influencia del recubrimiento sobre la respuesta mecánica a cargas de contacto en sistemas recubiertos.....	208
Figura 6 - 3	Curvas presión de indentación- deformación para los sistemas recubiertos: a) TiN (CVD) + Universal, b) W-C:H (PVD) + Universal, y c) TiC (PVD) + Universal.....	210
Figura 6 - 4	Profundidad y huellas residuales en: a) el sustrato Universal sin recubrir y los sistemas, b) TiN (CVD) + Universal, c) W-C:H + Universal, y d) TiC (CVD) + Universal.....	213
Figura 6 - 5	Grietas circunferenciales observadas bajo solicitaciones de carga monotónica sobre la superficie de los recubrimientos a) TiN (CVD) a 1100N, b) W-C:H (PVD) a 400 N y c) TiC (CVD) a 800 N depositados sobre el acero Universal.....	215
Figura 6 - 6	Secciones del contorno de huellas residuales donde se distinguen fisuras radiales en la superficie de los sistemas: a) W-C:H + Universal	

	(3500 N), b) TiN (CVD) + Universal (3500 N), y c) TiC + Universal (2200 N).....	217
Figura 6 - 7	Diagrama de evolución de daño (para una carga máxima aplicada de 800 N) en función del número de ciclos en los sistemas: a) TiN (CVD) + Universal, b) W-C:H (PVD) + Universal, c) TiN (PVD) + Universal, y d) TiC (CVD) + Universal.....	219
Figura 6 - 8	Micrografías de huellas inducidas bajo sollicitaciones cíclicas correspondientes a una P_{max} igual a 800 N para un número incremental de ciclos sobre los sistemas: (a-c) TiN (CVD) + Universal, (d-f) W-C:H (PVD) + Universal, y (g-i) TiC (CVD) + Universal.....	221
Figura 6 - 9	Sección transversal de grietas circunferenciales ubicadas en la periferia de la huella del sistema TiN (CVD) + Universal. Condiciones evaluadas a $P_{max} = 800$ N durante 10^6 ciclos.....	223
Figura 6 - 10	Sección transversal de grietas circunferenciales ubicadas en la periferia de la huella del sistema W-C:H + Universal. Condiciones evaluadas a $P_{max} = 800$ N durante 10^6 ciclos.....	224
Figura 6 - 11	Sección transversal de grietas circunferenciales ubicadas en la periferia de la huella del sistema TiC (CVD) + Universal. Condiciones evaluadas a $P_{max} = 800$ N durante $2,5 \times 10^5$ ciclos.....	225
Figura 6 - 12	Mecanismo de daño cohesivo en la superficie del recubrimiento TiC (CVD) tras aplicar una carga de 800 N durante 10^4 ciclos.....	226
Figura 6 - 13	Esquemas correspondientes a las configuraciones: a) TiN (PVD) + Universal y b) TiN (CVD) + Universal.....	227
Figura 6 - 14	Contorno del perfil de la intercara sustrato-recubrimiento del sistema TiN (CVD) + Universal.....	228
Figura 6 - 15	Huellas residuales (izquierda) correspondientes a una $P_{max} = 800$ N aplicada durante 10^6 ciclos en la superficie de los sistemas: a) TiN (PVD) + Universal y b) TiC (CVD) + Universal. c) Perfiles en sección transversal de dichos sistemas (derecha) y un esquema representando las zonas “stick” y “slip” de la huella del TiC (CVD).....	229
Figura 6 - 16	Mapas de elementos adquiridos por SEM de las huellas residuales correspondientes a una carga de 800 N aplicada durante: a) 10^5 , b) $2,5 \times 10^5$ y c) 10^6 ciclos, para el sistema TiN (CVD) + Universal.....	230
Figura 6 - 17	Mapas de elementos adquiridos por SEM de las huellas residuales correspondientes a una carga de 800 N aplicada durante: a) 10^5 , b) $2,5 \times 10^5$ y c) 10^6 ciclos, para el sistema TiC (CVD) + Universal.....	231
Figura 6 - 18	Mapas de elementos adquiridos por SEM de las huellas residuales correspondientes a una carga de 800 N aplicada durante: a) 10^5 , b) $2,5$	

	x 10^5 y c) 10^6 ciclos, para el sistema W-C:H (PVD) + Universal.....	232
Figura 6 - 19	Mecanismo gradual de abrasión del sistema TiC (CVD) + Universal. Huellas residuales correspondientes a una carga de 800 N aplicada durante: a) 10^5 , b) $2,5 \times 10^5$ y c) 10^6 ciclos.....	233
Figura 6 - 20	Mapas de elementos adquiridos por SEM de: a) la huella residual del sistema TiC (CVD) + Universal y b) de la esfera de WC-Co utilizada como indentador. Imágenes correspondientes a una $P_{max} = 800$ N aplicada durante $2,5 \times 10^5$ ciclos.....	234

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2 - 1	Clasificación principal de los aceros de herramienta y su nomenclatura internacional AISI.....	19
Tabla 2 - 2	Composición química de los aceros de herramienta para trabajo en frío (wt. %).	31
Tabla 2 - 3	Propiedades mecánicas de los aceros estudiados.....	31
Tabla 2 - 4	Parámetros del tratamiento térmico realizados a los aceros investigados.....	31
Tabla 2 - 5	Secuencia de etapas seguidas en el proceso de preparación metalográfica de las muestras transversales analizadas.....	34
Tabla 2 - 6	Propiedades intrínsecas de los carburos primarios: composición química y propiedades mecánicas.....	36
Tabla 3 - 1	Clasificación de los materiales utilizados en la fabricación de recubrimientos duros.....	45
Tabla 3 - 2	Propiedades de los materiales duros, según la clasificación dada en la Tabla 3-1.....	46
Tabla 3 - 3	Principales técnicas de deposición a partir de fase vapor.....	48
Tabla 3 - 4	Comparación de las propiedades entre diferentes calidades de DLC, usando como materiales de referencia diamante y grafito.....	66
Tabla 3 - 5	Parámetros de deposición por LPCVD para la obtención de capas de TiN y TiC.....	70
Tabla 3 - 6	Comparación cuantitativa entre los iones emitidos por FIB y los electrones emitidos por SEM.....	72
Tabla 3 - 7	Parámetros de rugosidad y definición gráfica de los mismos en una representación esquemática del perfil de la superficie.....	75
Tabla 3 - 8	Parámetros de la norma JIS B 0601.....	75
Tabla 3 - 9	Líneas de emisión de los elementos analizados.....	79
Tabla 3 - 10	Parámetros experimentales utilizados para el estudio de difracción de rayos X.....	82
Tabla 3 - 11	Condiciones experimentales del ensayo de rayado realizado.....	87

Tabla 3 - 12	Espesores de capa estimados a partir de las imágenes adquiridas por SEM.....	89
Tabla 3 - 13	Valores de rugosidad de los recubrimientos.....	95
Tabla 3 - 14	Proporción de área que ocupan las microgotas en una superficie establecida.....	98
Tabla 3 - 15	Valores intrínsecos de dureza de los recubrimientos.....	107
Tabla 3 - 16	Valores de carga crítica la aparición de daño producto del ensayo de rayado.....	110
Tabla 4 - 1	Composición química de los indentadores esféricos.....	140
Tabla 5 - 1	Valores de carga crítica para la aparición de daño producto del ensayo de rayado.....	156
Tabla 5 - 2	Valores intrínsecos de dureza del TiN (PVD) depositado sobre aceros de herramienta con distintas configuraciones microestructurales.....	158
Tabla 5 - 3	Cargas y presiones críticas de indentación esférica bajo solicitaciones de carga monotónica y cíclica.....	165
Tabla 5 - 4	Profundidad crítica residual para la aparición de daño bajo solicitaciones de carga monotónica (δ_{c1}) y cíclica (δ_{f1}).....	171
Tabla 5 - 5	Sensibilidad a fatiga en función de los mecanismos de daño.....	172
Tabla 6 - 1	Valores de dureza intrínseca y espesores de capa (datos extraídos del capítulo 3).....	214
Tabla 6 - 2	Cargas y presiones críticas de indentación esférica bajo solicitaciones de carga monotónica para diferentes recubrimientos depositados sobre un acero Universal.....	216

LISTADO DE SÍMBOLOS.

a	Radio de contacto.
A_c	Área de contacto.
d	Espesor de la capa.
d_x	Distancia entre planos de una red cristalina.
D_{eq}	Diámetro circular equivalente.
D_{g-s}	Coeficiente de difusión del gas en el sustrato.
E	Módulo elástico.
E_{capa}	Módulo elástico de la capa.
E_{ef}	Módulo elástico efectivo.
E_i	Módulo elástico del indentador.
$E_{sustrato}$	Módulo elástico del sustrato.
h	Desplazamiento relativo a la superficie no deformada.
h_f	Profundidad final.
h_c	Profundidad de penetración.
h_{max}	Desplazamiento máximo.
H	Dureza.
K_{Ic}	Tenacidad a la fractura.
L_c	Carga crítica para la aparición de daño en un ensayo de rayado.
L_{c1}	Detección del primer fallo cohesivo dentro del recubrimiento en un ensayo de rayado.
L_{c2}	Observación del primer fallo adhesivo en un ensayo de rayado.
L_{c3}	Carga crítica para la delaminación acusada del recubrimiento.
L_n	Longitud de muestreo para medir la rugosidad.

P	Carga.
p_{c1}	Presión crítica monotónica para la aparición de grietas.
p_{f1}	Presión crítica cíclica para la aparición de grietas.
p_{f2}	Presión crítica cíclica para la aparición de daño cohesivo.
p_{f3}	Presión crítica cíclica para la delaminación.
P_{c1}	Carga crítica monotónica para la aparición de grietas.
$P_{c1-Sustrato}$	Carga crítica monotónica para la aparición de grietas radiales en los carburos primarios de los aceros de herramienta.
P_{f1}	Carga crítica cíclica para la aparición de grietas.
P_{f2}	Carga crítica cíclica para la aparición de daño cohesivo.
P_{f3}	Carga crítica cíclica para la delaminación.
P_{max}	Carga máxima cíclica.
P_{max_i}	Carga máxima aplicada en un ensayo de indentación instrumentada.
p_0	Presión media.
p_y	Presión de contacto para la fluencia plástica.
r	Radio del indentador.
R_a	Media aritmética del valor absoluto de las distancias desde la línea media al perfil.
R_q	Raíz cuadrática de la desviación del perfil.
R_y	Media de los valores máximos entre pico y valle.
S	Dureza elástica en la descarga.
T_M	Temperatura de fusión del recubrimiento.
T_S	Temperatura superficial del sustrato.
Y	Límite elástico a compresión uniaxial.
β	Parámetro adimensional asociado a la geometría de un indentador para estimar S .
δ_{c1}	Profundidad crítica para la aparición de grietas por efecto de la aplicación de carga monotónica.

δ_{f1}	Profundidad crítica para la aparición de grietas por efecto de la aplicación de carga cíclica.
δ_g	Espesor de la capa de gas retenido en la superficie del sustrato.
ε	Parámetro adimensional asociado a la geometría del indentador para estimar A_c .
λ	Longitud de onda de un haz de rayos X.
λ_c	Longitud de muestreo equivalente o <i>cut-off</i> .
θ	Ángulo entre el haz de rayos X incidente y el plano de dispersión.
σ_r	Resistencia a la rotura en flexión.
σ_{rad}	Esfuerzo de máxima tensión radial.
σ_{ys}	Límite elástico.
σ_θ	Esfuerzo de máxima tensión circunferencial.
τ_{max}	Esfuerzo máximo de cizalla.
τ^*	Resistencia a la cizalla intercolumnar.
ν	Coefficiente de Poisson.
ν_i	Coefficiente de Poisson para el indentador.

LISTADO DE ABREVIATURAS

a-C	Capa no hidrogenada de carbono amorfo.
a-C:H	Capa de carbono amorfo hidrógeno (40%) con hibridación sp ³ .
at. %	<i>Atomic percent.</i>
AEGD	<i>Enhanced Glow Discharge.</i>
AISI	<i>American Iron and Steel Institute.</i>
AIN	Asociación de la Industria Navarra.
ASSH	Aceros avanzados de alta resistencia.
AOD	<i>Argon Oxygen Decarburization.</i>
CVD	Deposición química a partir de fase vapor.
DLC	Recubrimiento de carbono tipo diamante.
EDS	<i>Energy Dispersive Spectrometry.</i>
EF	<i>Electric Furnace Melting.</i>
ESR	<i>Electro Slag Remelting.</i>
FIB	<i>Focused Ion Beam.</i>
GD-OES	<i>Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy.</i>
HIP	<i>Hot Isostatic Pressing.</i>
HIPIMS	<i>High Power Impulse Magnetron Sputtering.</i>
HSS	Aceros rápidos.
LPCVD	<i>Low-Pressure Chemical Vapor Deposition.</i>
Me-C:H	Capas de metal-carbono hidrogenadas.
MOCVD	<i>Metalorganic Chemical Vapor Deposition.</i>
PECVD	<i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition.</i>
PVD	Deposición física a partir de fase vapor.

PM	Pulvimetalúrgico.
S-K	Modelo Stranski-Krastanov.
sccm	<i>Standard cubic centimeters per minute.</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy.</i>
SIM	<i>Scanning Ion Microscopy.</i>
SZD	<i>Structure-Zone Diagrams.</i>
ta-C	Capa no hidrogenada de carbono amorfo tetragonal.
ta-C:H	Capa carbonacea hidrogenada (30%) con una configuración tetragonal amorfa.
TiC	Recubrimiento de carburo de titanio.
TiN	Recubrimiento de nitruro de titanio.
W:C-H	Recubrimiento carbonáceo hidrogenado dopado con tungsteno.
wt. %	<i>Weight percent.</i>
XRD	<i>X-Ray Diffraction.</i>

CAPÍTULO I

Sistemas sustrato-recubrimiento: la importancia de la configuración microestructural del conjunto bajo solicitaciones de contacto.

El constate desarrollo tecnológico exige el diseño de materiales cuya combinación de propiedades suele ser de gran complejidad. Como respuesta a esta demanda, los materiales compuestos son el mejor ejemplo de como constituyentes de distinta naturaleza pueden trabajar sinérgicamente para brindar un resultado óptimo de acuerdo a las solicitaciones del entorno. Desde esta perspectiva, una de las configuraciones cada vez más utilizadas son los sistemas sustrato-recubrimiento. Estos se basan en obtener propiedades superficiales diferentes a las del material base, con el fin de cubrir funciones específicas de carácter tribomecánico, óptico, electrónico, químico, magnético y hasta estético. En este sentido, la ingeniería de superficies ha liderado el desarrollo de diferentes técnicas que implican la modificación química o física de la superficie, ya sea por cambios microestructurales a través de la difusión de uno o varios elementos en el sustrato, o mediante el aporte de material. La selección entre estas opciones depende en gran medida de las condiciones de trabajo a las cuales se someterá la pieza modificada superficialmente, por ejemplo la temperatura, las solicitaciones de carga y la naturaleza de las superficies que estarán en contacto, entre otras. En función del tipo de aplicación las propiedades de las capas son variables, es decir, pueden ser de alta dureza o blandas, espesores finos o gruesos, porosas o densas, monocapas o multicapas, etc. [1,2].

Actualmente una de las técnicas de aporte de material que está cobrando mayor importancia, por las ventajas económicas y medioambientales que representa, es la deposición de capas finas a partir de fase vapor [3]. Los recubrimientos de alta dureza depositados sobre sustratos de acero o metal duro, para su implementación como herramientas de corte por arranque de viruta, han logrado grandes resultados en términos de un incremento en la resistencia al desgaste y la reducción en el coeficiente de fricción, además de un aumento en la velocidad de corte, y por

ende, de la productividad. Adicionalmente, en algunos casos se ha logrado reducir significativamente el uso de lubricantes, o incluso eliminarlos (mecanizado en seco), colaborando así al desarrollo de tecnologías con menor repercusión ambiental. A partir de estas mejoras productivas, en los últimos años el sector industrial de los utillajes de conformado ha puesto especial interés en la incorporación de capas finas en el diseño de estos componentes. Dicha inclinación ha surgido de la necesidad de reducir el impacto de uno los mecanismos de daño comúnmente observado en las herramientas: fenómenos de desgaste adhesivo, abrasivo o por erosión [4]. Estas exigentes solicitaciones tribológicas han obligado a modificar la superficie de los utillajes, encontrando en la deposición de capas finas y de alta dureza una alternativa viable para mejorar sus prestaciones en servicio. En este contexto, se ha demostrado que los recubrimientos depositados a partir de fase vapor pueden optimizar el tiempo de vida del utillaje [4,5], llegando hasta incrementos de 220 % en casos específicos [6]. Sin embargo, aún cuando los mecanismos de desgaste pueden ser controlados hasta un cierto grado, el fallo por fatiga sigue representando un problema a combatir en los utillajes de conformado en frío [4,7].

Por su parte, la incorporación reciente de aceros avanzados de alta resistencia (AHSS), específicamente en el sector automotriz, ha modificado el tiempo de vida de las herramientas utilizadas convencionalmente para procesos de embutición, corte y troquelado. Ello se debe a la aplicación de impactos sucesivos con mayor presión, hecho que tiende a desembocar en roturas y desgaste prematuro de los útiles, repercutiendo así en el coste final de la producción. Este problema replantea la función de los recubrimientos en dicho campo, donde existe una tendencia a incorporar capas de bajo coeficiente de fricción aún cuando de ellas no se obtengan niveles de dureza equiparables a los recubrimientos duros tradicionales [8,9]. Es aquí donde la caracterización tribomecánica de los componentes tiende a ser una labor compleja, ya que además de evaluar las propiedades asociadas al coeficiente de fricción y a la resistencia al desgaste, por erosión, abrasión o adhesión, se debe contemplar la documentación, el análisis y la comprensión de los mecanismos de daño asociados al contacto mecánico repetitivo.

Paralelamente, el desarrollo de materiales base destinados a la fabricación de utillajes de conformado también ha ido evolucionando. Tal como se ha mencionado previamente, la aplicación de cargas repetitivas cada vez más elevadas inducen la mayor parte de fallos en las herramientas de conformado. Específicamente se ha identificado la configuración microestructural (presencia y distribución de carburos, inclusiones, heterogeneidades, etc.) como el factor trascendental para la determinación del escenario final de fallo en aceros de herramienta

para trabajo en frío [10-14]. De esta forma, el sector metalúrgico se ha centrado en diseñar materiales buscando un incremento de dureza sin comprometer la tenacidad, siendo los aceros de herramienta con tipos y distribución de carburos innovadores uno de los materiales que exhiben los resultados más favorables. Una de las tecnologías que ha permitido este desarrollo ha sido la pulvimetalurgia (PM), presentando mejoras en el comportamiento mecánico de los aceros en comparación con sus análogos obtenidos por métodos convencionales [15-17]. Esto es particularmente cierto en el caso de la resistencia mecánica relativa para un nivel específico de dureza, y que está directamente relacionada con la microestructura más fina y uniforme de los aceros pulvimetalúrgicos.

La activa y extensa investigación llevada a cabo en la caracterización tribomecánica a lo largo de las últimas dos décadas, tanto en recubrimientos como en diferentes calidades de aceros de herramienta para trabajo en frío, ha dado como resultado una excelente base de datos sobre la cual poder optimizar el diseño de materiales de herramienta. Sin embargo, aparentemente el desarrollo tecnológico alcanzado en ambos sectores ha ido evolucionando de forma independiente. En este marco de ideas, se puede argumentar que las capas finas por si mismas no pueden garantizar la consecución de los resultados óptimos de los utillajes. De igual forma, los aceros de herramienta para trabajo en frío han mejorado sus propiedades, pero el daño en la superficie continua siendo un factor que condiciona su desempeño en servicio. Incluso es bien conocido que las características del sustrato (composición, topografía, etc.) en conjunto con los parámetros de deposición (temperatura del sustrato, características del plasma, limpieza iónica, voltaje del sustrato, etc.) determinan en gran medida las características del recubrimiento obtenido (espesor, composición química, microestructura, topografía, etc.) [18-20]. Asimismo, cabe puntualizar que las propiedades mecánicas intrínsecas de diferentes capas cerámicas finas (dureza, módulo de elasticidad, tenacidad a la fractura, adherencia, etc.) se han estimado a partir de inducir deformación plástica en el material base (por ejemplo Ref. [21]). Sin embargo, aún es limitada la información relativa a la influencia microestructural del material base en la respuesta del recubrimiento sometido a un esfuerzo de contacto. En un estudio previo realizado por Bromark et al. [22], se determinó que existía una correlación entre la aparición de daño en la superficie del nitruro de titanio (TiN) y la densidad, la distribución y el tamaño de carburos primarios de dos calidades de aceros rápidos (HSS), mediante el uso de ensayos de rayado. Los autores indicaron un incremento significativo en el valor de carga crítica para la aparición de daño cohesivo y delaminación cuando se emplea un sustrato de acero pulvimetalúrgico. En contraparte, en el mismo estudio las diferencias en los valores de carga crítica fueron mínimas

para diferentes acabados superficiales, previos a la deposición del TiN, en un acero de herramienta para trabajo en frío obtenido por una ruta PM. No obstante, las solicitaciones de contacto en un ensayo de rayado difieren de la configuración de esfuerzos puntuales y cíclicos a la cual puede estar sometido un herramental de conformado. En este sentido, es necesario diseñar metodologías experimentales que permitan evaluar la respuesta al contacto cíclico del conjunto sustrato-recubrimiento. Esto adquiere mayor interés para el diseño de componentes donde dichas solicitaciones inducen daños a una escala dimensional similar a la de la microestructura. Tal como se comentó previamente, en los aceros de herramienta para trabajo en frío es común observar estos mecanismos de daño como preámbulo del fallo final, adquiriendo así mayor importancia para la disertación sobre la configuración microestructural óptima de los aceros a recubrir. Dicha necesidad es apremiante cuando además se cuenta con una amplia gama de recubrimientos (columnares, laminares, multicapas nanoestructuradas, duplex, etc.) generando un gran número de posibles combinaciones de dichos compuestos.

En el marco de ideas expuestas previamente, el objetivo de esta tesis doctoral es realizar un estudio sistemático de la respuesta a la fatiga por contacto esférico en sistemas integrados por capas finas cerámicas depositadas, a partir de fase vapor, sobre aceros de herramienta para trabajo en frío con distintas calidades microestructurales. Específicamente, esta investigación se centra en evaluar los mecanismos de daño emergentes en sistemas cuya combinación sustrato-recubrimiento involucra algunas de las variables que se describen a continuación:

Sustratos

- Tres calidades de aceros herramienta para trabajo en frío, cuyas nomenclaturas comerciales son DIN 1.2379, Universal y HWS, fueron las opciones elegidas para la variable “sustrato”. El primero corresponde a un acero ampliamente utilizado en la industria del conformado, caracterizado por un alto contenido de carbono y cromo con cantidades menores de otros elementos formadores de carburos que favorecen el endurecimiento secundario. Por su parte, los aceros Universal y HWS exhiben una composición química similar, pero ambos tienen un mayor contenido de vanadio con menor proporción de carbono y cromo en comparación con el DIN 1.2379. La principal diferencia entre el Universal y el HWS consiste en que el primero se obtiene por un proceso convencional de fundición y forja, mientras que el segundo se produce siguiendo rutas pulvimetalúrgicas.

Recubrimientos

- Para el estudio de la variable “recubrimiento” se eligieron capas finas de alta dureza de nitruro de titanio (TiN) y carburo de titanio (TiC), así como un recubrimiento de bajo coeficiente de fricción de metal - carbono hidrogenado, tipo W-C:H. El TiN es un recubrimiento convencional que inicialmente se depositó físicamente a partir de fase vapor (PVD según las siglas en inglés de *Physical Vapor Deposition*) sobre las tres calidades de acero antes descritas, con el fin de seleccionar un sustrato. Posteriormente y sobre una calidad específica de acero, la deposición del TiN y del TiC, se llevó a cabo por vía química a partir de fase vapor (CVD por las siglas en inglés de *Chemical Vapor Deposition*). Con ello se evaluó la influencia de una zona de difusión, así como el acabado superficial de los sistemas recubiertos. Finalmente, la capa amorfa de metal-carbono hidrogenado, cuyo dopante es el wolframio (W-C:H), se seleccionó por ser uno de los recubrimientos de mayor auge e implementación en aplicaciones de conformado dadas sus buenas propiedades tribológicas. Esta capa se clasifica dentro de los recubrimientos de carbono tipo diamante (DLC por sus siglas en inglés de *Diamond Like Carbon*), y se caracteriza por poseer un dopante metálico que le confiere una mejor adherencia debido a que tiende a disminuir los altos esfuerzos compresivos característicos de un DLC convencional [20,23,24]. Este tipo de recubrimientos se obtienen por PVD a través de la técnica de pulverización por bombardeo de iones en atmósfera reactiva, conocida en inglés como *reactive magnetron sputtering*.

Por otro lado, la caracterización mecánica de un sistema sustrato-recubrimiento bajo solicitaciones de contacto no es directa y, generalmente, requiere de ensayos no normalizados. La simplicidad y reproducibilidad experimental a pequeña escala hacen del ensayo por indentación esférica una opción adecuada para inducir un elevado campo de tensiones con cargas puntuales relativamente bajas. Uno de los trabajos pioneros en este campo fue el realizado por Knotek et al. [25], cuyo protocolo de ensayos está basado en una configuración de indentación esférica dinámica y es referida como ensayo de impacto. Numerosos trabajos han reproducido dichos ensayos en diferentes sistemas sustrato-recubrimiento, pero bajo perspectivas limitadas [26-29]: 1) estudian el comportamiento a fatiga del recubrimiento sin considerar las características microestructurales del sustrato y su interacción con la microestructura de la capa; y 2) usualmente no comparan las respuestas entre las solicitaciones de carga monotónica y cíclica. Es por ello que en el presente trabajo se propone un protocolo de ensayos por indentación

esférica basado en la aplicación de cargas monotónicas y cíclicas, utilizando una máquina servohidráulica estándar. A diferencia de la configuración de ensayos por impacto lineal, en este estudio la aplicación de la carga cíclica se realiza mediante ondas sinusoidales y conservando una relación de 0,1 entre las cargas mínima y máxima aplicadas. De esta forma, se ha podido detectar la evolución gradual de los mecanismos de daño emergentes en la superficie de los sistemas recubiertos, ya sea controlando el incremento de la carga máxima aplicada y/o el número de ciclos. Asimismo, con esta técnica es posible comparar la respuesta al contacto bajo solicitaciones monotónicas y cíclicas, obteniendo así el nivel de degradación del sistema por efecto de la fatiga. El estudio y documentación de la interacción micromecánica entre el sustrato y el recubrimiento bajo solicitaciones de contacto esférico cíclico representa un complemento para los ensayos estandarizados que evalúan la adherencia de capas finas cerámicas, debido a que pueden diferenciar sistemas integrados por sustratos con calidades microestructurales distintas y constantes elásticas semejantes.

Con la finalidad de cumplir satisfactoriamente el objetivo principal de esta investigación, a lo largo del trabajo se persiguen los siguientes objetivos específicos:

- Analizar la deformación plástica de los sistemas recubiertos en función de la presión media generada por la aplicación de carga mediante indentación esférica.
- Establecer las presiones máximas, tanto monotónicas como cíclicas, para las cuales emergen diferentes daños críticos en el sistema sustrato-recubrimiento.
- Observar la evolución del daño en fatiga, tanto en el recubrimiento como en el sustrato, para un nivel de carga (o número de ciclos) aplicado.
- Evaluar la sensibilidad a fatiga de los sistemas recubiertos a través de la comparación entre los niveles de presión para los cuales se evidencian los distintos tipos de daño bajo cargas monotónicas y cíclicas.
- Analizar y entender los resultados obtenidos con la finalidad de establecer criterios de diseño microestructural, a nivel tanto del sustrato como del recubrimiento, para optimizar el rendimiento funcional micromecánico de los aceros de herramienta recubiertos con capas cerámicas.

La estructura de la memoria se representa en el diagrama secuencial de figura 1-1. En el Capítulo II, a continuación de la presente introducción, se hace un resumen bibliográfico descriptivo de las principales características y propiedades mecánicas de los aceros de herramienta para trabajo en frío, finalizando el capítulo con la caracterización microestructural de las calidades investigadas. De forma análoga, en el Capítulo III se hace una descripción de las técnicas empleadas para la deposición de capas finas a partir de fase vapor, así como la correspondiente caracterización de los recubrimientos estudiados en este trabajo. En el Capítulo IV se presenta a modo de sumario la teoría de contacto elástico y plástico en sólidos homogéneos, y cómo a partir de ella se han configurado ensayos de indentación esférica para evaluar la adherencia de capas en sustratos dúctiles. Al final de ese capítulo se describe el protocolo experimental propuesto en esta tesis para evaluar la respuesta al contacto esférico del conjunto sustrato-recubrimiento. Según se esquematiza en la figura 1-2, en el Capítulo V se evalúa la influencia microestructural de diferentes calidades de acero de herramienta para trabajo en frío en el mecanismo de desprendimiento del TiN. A partir de estos resultados se seleccionó un acero cuya configuración microestructural, obtenida por métodos convencionales de fundición y forja, exhibiera una transición gradual de daño hasta la delaminación de la capa. Ello con el fin de optimizar su comportamiento al contacto esférico a través de la utilización de diferentes técnicas de deposición de capas, composición o microestructura del recubrimiento. De esta forma, en el Capítulo VI se evalúa la posibilidad de reducir el fallo en el sistema utilizando capas finas de alta dureza depositadas por CVD, así como una capa gradiente con bajo coeficiente de fricción obtenida por bombardeo de iones. Finalmente, en el Capítulo VII se presentan las conclusiones del estudio así como la propuesta de trabajos futuros.

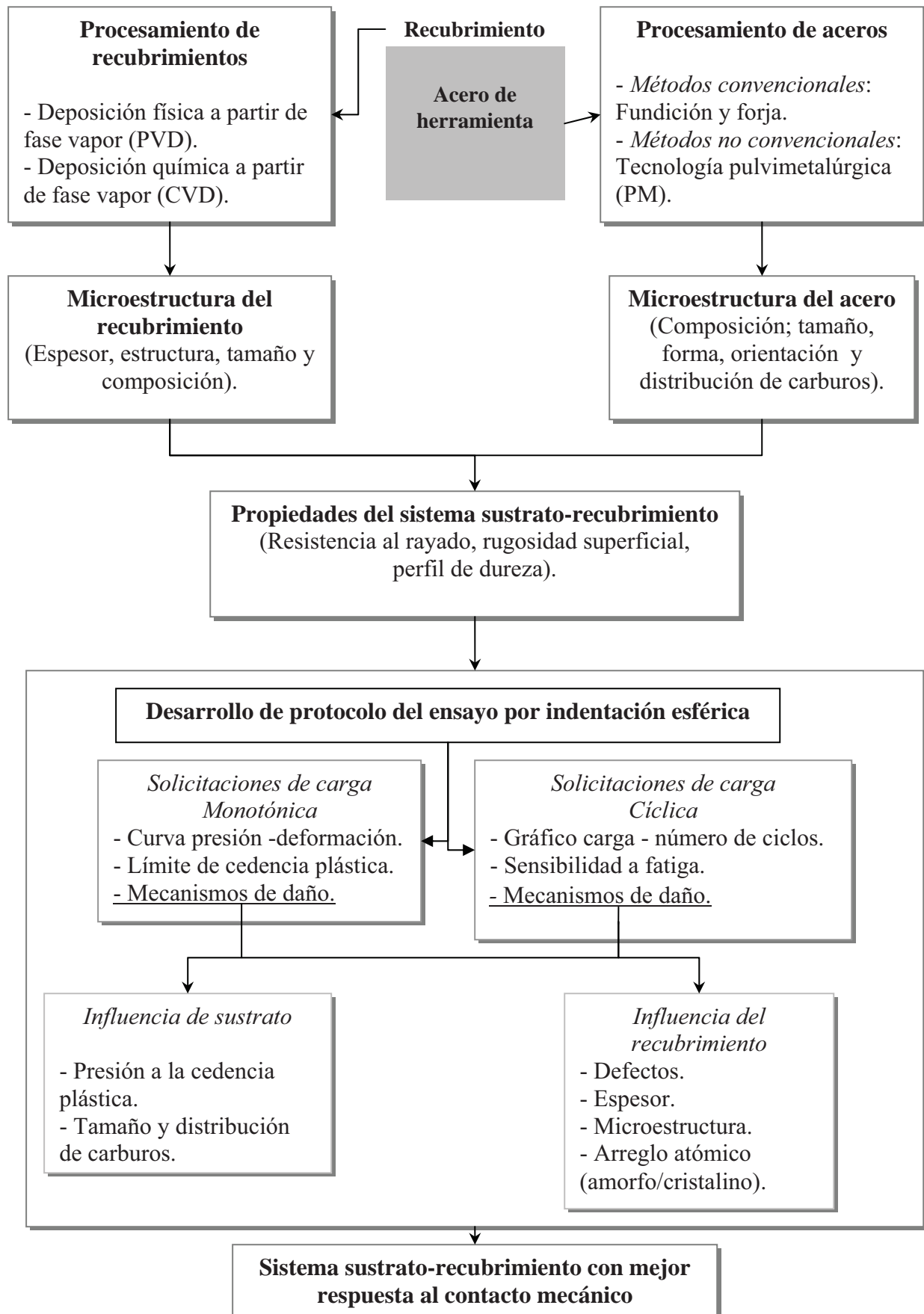


Figura 1 - 1 Diagrama de la estructura general de la tesis.

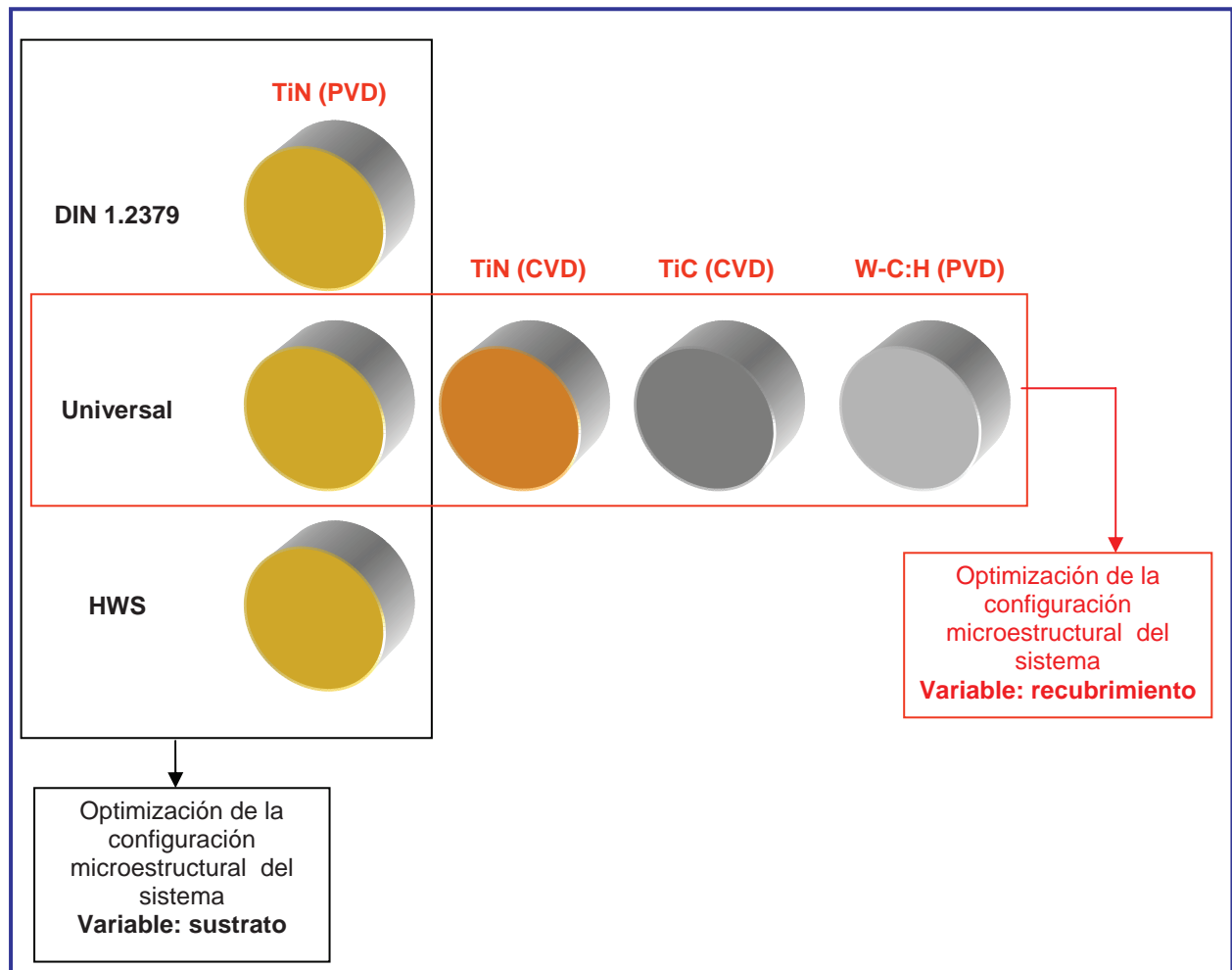


Figura 1 - 2 Configuración de todos los sistemas sustrato-recubrimiento evaluados en esta tesis por la técnica de indentación esférica.

1.1 REFERENCIAS.

1. STRAFFORD K.N., SUBRAMANIAN C. *Surface engineering: an enabling technology for manufacturing industry*. Journal of Materials Processing Technology 53 (1995) 393-403.
2. SUBRAMANIAN C., STRAFFORD K.N., WILKS T.P., WARD L.P. *On the design of coating systems: metallurgical and other considerations*. Journal of Materials Processing Technology 56 (1996) 385-397.
3. BEWILOGUA K., BRAUER G., DIETZ A., GABLER J., GOCH G., KARPUSCHEWSKI B., SZYSZKA B. *Surface technology for automotive engineering*. CIRP Annals - Manufacturing Technology 58 (2009) 608-627.
4. LANGE K., CSER L., GEIGER M., KALS J. *Tool life and tool quality in metal forming*. CIRP Annals – Manufacturing Technology 41 (1992) 667-675.
5. DOWEY S.J., ZHANG J., DOYLE E.D., MATTHEWS A. *Life analysis of coated tools using statistical methods*. Surface and Coatings Technology 116 (1999) 654-661.
6. ZHANG S., ZHU W. *TiN coating of tool steels: a review*. Journal of Materials Processing Technology 39 (1993) 165-177.
7. LANGE K. *Modern metal forming technology for industrial production*. Journal of Materials Processing Technology 71 (1997) 2-13.
8. TAUBE K. *Carbon-based coatings for dry sheet-metal working*. Surface and Coatings Technology 98 (1998) 976-984.
9. CARLSSON P., OLSSON M. *PVD coatings for sheet metal forming process: a tribological evaluation*. Surface and Coatings Technology 200 (2006) 4654-4663.

10. BROECKMANN C., PYZALLA-SCHIECK A. *Microstructural aspects of failure in particle reinforced metal matrix composites*. Computational Materials Science 5 (1996) 32-44.
11. MEURLING F., MELANDER A., TIDESTEN M., WESTIN L. *Influence of carbide and inclusion contents in the fatigue properties of high speed steels and tool steels*. International Journal of Fatigue 23 (2001) 215-224.
12. MISHNAEVSKY L., LIPPMANN N., SCHMAUDER S. *Micromechanisms and modelling of crack initiation and growth in tool steels: role of primary carbides*. Zeitschrift für Metallkunde 94 (2003) 676-681.
13. FUKAURA K., YOKOYAMA Y., YOKOI D., TSUJII N., ONO K. *Fatigue of cold-work tool steels: effect of heat treatment and carbide morphology on fatigue crack formation, life and fracture surface observations*. Metallurgical and Materials Transactions A 35 (2004) 1289-1300.
14. FARRAHI G., GHADBEIGI H. *An investigation into the effect of various surface treatments on fatigue life of a tool steel*. Journal of Materials Processing Technology 174 (2006) 318-324.
15. ROBERTS G., KRAUSS G., KENNEDY R. *ASM Specialty Handbook: Tool Materials*. 5th edition. ASM International, Materials Park, Ohio, USA (1995).
16. BERNIS H., MELANDER A., WEICHERT D., ASNAFI N., BROECKMANN C., GROB-WEEGE A. *A new material for cold forging tools*. Computational Materials Science 11 (1998) 166-180.
17. ROSSO M., UGUES D., ACTIS GRANDE M. *The challenge of PM tool steels for the innovation*. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 18 (2006) 175-178.
18. HOGMARK S., JACOBSON S., LARSSON M. *Design and evaluation of tribological coatings*. Wear 246 (2000) 20-33.

19. OHRING M. *Materials science of thin films*. Second edition. Academic Press, London, UK (2002).
20. MAYRHOFFER P.H., MITTERER C., HULTMAN L., CLEMENS H. *Microstructural design of hard coatings*. Progress in Materials Science 51 (2006) 1032-1114.
21. DIAO D., KATO K., HOKKIRIGAWA K. *Fracture mechanisms of ceramic coatings in indentation*. Journal of Tribology 116 (1994) 860-869.
22. BROMARK M., LARSSON M., HEDENQVIST P., OLSSON M., HOGMARK S. *Influence of substrate surface topography on the critical normal force in scratch adhesion testing of TiN-coated steels*. Surface and Coatings Technology 52 (1992) 195-203.
23. BEWILOGUA K., DIMIGEN H. *Preparation of W-C:H coatings by reactive magnetron sputtering*. Surface and Coatings Technology 61 (1993) 144-150.
24. HAINSWORTH S., UHURE N. *Diamond like carbon coatings for tribology: production techniques, characterisation methods and applications*. International Materials Reviews 52 (2007) 153-174.
25. KNOTEK O., BOSSERHOFF B., SCHREY A., LEYENDECKER T., LEMMER O., ESSER S. *A new technique for testing the impact load of thin films: the coating impact test*. Surface and Coatings Technology 54-55 (1992) 102-107.
26. BANTLE R., MATTHEWS A. *Investigation into the impact wear behaviour of ceramics coatings*. Surface and Coatings Technology 74-75 (1995) 857-868.
27. HEINKE W., LEYLAND A., MATTHEWS A., BERG G., FRIEDRICH C., BROSZEIT E. *Evaluation of PVD nitride coatings, using impact, scratch and Rockwell-C adhesion tests*. Thin Solid Films 270 (1995) 431-438.

28. LUGSCHEIDER E., KNOTEK O., WOLFF C., BÄRWULF S. *Structure and properties of PVD-coatings by means of impact tester*. Surface and Coatings Technology 116–119 (1999) 141–146.
29. BOUZAKIS K.D., VIDAKIS N., DAVID K. *The concept of advanced impact tester supported by evaluation software for the fatigue strength characterization of hard layered media*. Thin Solid Films 355-356 (1999) 322-329.

CAPÍTULO II

El sustrato: aceros de herramienta para trabajo en frío.

En los últimos años se han realizado grandes esfuerzos por reducir los fallos asociados a la fractura por fatiga de los aceros de herramienta para trabajo en frío. El rediseño de estos materiales se ha basado principalmente en la modificación microestructural buscando un tamaño, una distribución y una morfología de carburos primarios innovadores para prolongar su tiempo de vida en servicio. Sin embargo, aún se desconoce cuál es el efecto de esta modificación microestructural en el mecanismo de adherencia entre un acero de herramienta para trabajo en frío y una capa fina de carácter cerámico.

Como ya se describió en el capítulo anterior, los recubrimientos duros se han ido incorporando progresivamente en las herramientas de conformado, en un intento por mejorar sus propiedades tribológicas en servicio. No obstante, y a diferencia de los aceros destinados a la fabricación de herramientas de corte por arranque de viruta, el desprendimiento de las capas sigue representando un problema relevante.

Con el fin de comprender la influencia de la configuración microestructural del sustrato en el comportamiento de un sistema sustrato-recubrimiento, en este capítulo se establece el estado del arte de los aceros de herramienta para trabajo en frío. Se contempla el efecto de los elementos de aleación y el proceso de elaboración sobre la microestructura de estos materiales. Asimismo, se citan los principales mecanismos de fallo y su vinculación con la forma, el tamaño y la distribución de los carburos primarios.

En el último apartado, se presentan las características microestructurales de los aceros de herramienta para trabajo en frío elegidos como la variable *sustrato* en esta tesis. Las calidades de acero corresponden a la nomenclatura comercial de: 1.2379, Universal y HWS. Estos materiales fueron seleccionados bajo la premisa de que poseen claras diferencias a nivel microestructural,

pero sus constantes elásticas son relativamente similares. De esta forma, se pretende reducir la influencia de las variables comúnmente asociadas a la adherencia de un recubrimiento fino, tales como la dureza y el módulo elástico.

2.1 CLASIFICACIÓN DE LOS ACEROS DE HERRAMIENTA.

Los aceros aleados para la fabricación de herramientas son materiales de un alto grado de calidad, lo cual condiciona sus rutas de fabricación. En estos procesos, el diseño microestructural debe contemplar la combinación de propiedades, donde las herramientas deben ser lo suficientemente duras y resistentes a la compresión, sin comprometer la tenacidad.

Las denominaciones de la *American Iron and Steel Institute* (AISI-SAE) se basan en las características de los aceros de herramienta, tales como la aleación, la aplicación y/o el tratamiento térmico. Entre las principales clasificaciones se podría mencionar a los aceros rápidos, los aceros para trabajo en frío, los aceros para trabajo en caliente, los aceros resistentes al choque y los aceros para moldes (ver Tabla 2.1). En este orden de ideas, a continuación se presenta una breve descripción de cada una de estas clasificaciones [1,2]:

- Los aceros rápidos se caracterizan por contener wolframio (12-20%) o molibdeno (5-9,5%) como formadores principales de carburos. Adicionalmente, estos aceros contienen cromo (4,0%), vanadio (1,0-4,0%) y un alto contenido de carbono (0,80-1,50%), el cual es necesario para satisfacer la tendencia a formar carburos e incrementar la resistencia al desgaste. En algunas composiciones el cobalto se utiliza, entre un 8 y 12%, debido a que se disuelve y se distribuye en la matriz de ferrita para aumentar su resistencia al incremento local de la temperatura. En general, los aceros rápidos se utilizan para machuelos, limas, cortadores para fresa, brocas, etc.
- Los aceros para trabajo en frío incluyen aquellos templados en agua, aceite y aire (aceros W, O y A). Estos abarcan un amplio rango de contenido de carbono, entre 0,50 y 2,25%, y diversos grados de endurecimiento controlados por la cantidad y la clase de elementos de aleación que contienen. Específicamente aquellos aceros de herramienta para trabajo en frío con prefijo D se caracterizan por poseer un alto contenido de cromo y carbono que permiten la segregación de carburos eutécticos al final del proceso de solidificación. Estos aceros se emplean en la construcción de herramientas y útiles que procesan materiales metálicos duros de distintos formatos: planchas y perfiles, normalmente de espesores reducidos ($\leq 3\text{mm}$).

- Los aceros para trabajo en caliente (aceros H) son altamente aleados con elementos afines para la formación de carburos, ello para evitar la pérdida de dureza a elevadas temperaturas. Entre estos elementos se encuentran el cromo (3-12%), el molibdeno (1,5-2,5%) y el vanadio (0,4-2,0%). El contenido de carbono está en un rango de 0,25 a 0,50%, de modo que exhiben buena tenacidad. Convencionalmente se utilizan para matrices, estampas, dados de extrusión y demás útiles que conforman y procesan materiales metálicos de distintos formatos, particularmente planchas y perfiles con espesores comprendidos entre los 3 y 8 mm. Sin embargo, también se llegan a emplear en la fabricación de ciertas herramientas para trabajo en frío; sobretodo en aquellos útiles que necesitan una elevada tenacidad, sacrificando sensiblemente su nivel de dureza y resistencia al desgaste. Después del temple se alcanzan durezas próximas a 54 HRC. Su estructura está compuesta de martensita y carburos de cromo no disueltos, en un volumen aproximado al 5%.
- Los aceros resistentes al choque son de baja aleación y con un contenido bajo de carbono (0,45-0,55%) para mejorar su tenacidad. El carbono se disuelve por completo en la austenita durante el tratamiento, aumentando la dureza del temple en razón al contenido de carbono. Dicha dureza no sobrepasa los 60 HRC, y la proporción de austenita retenida presente en la estructura de temple es mínima. Entre las aplicaciones se encuentran los cinceles neumáticos y manuales, herramientas de corte en caliente y frío, herramientas para extrusión y matrices remachadoras.
- Los aceros para moldes (P) tienen el contenido más bajo de carbono de todos los aceros para herramienta (0,07-0,35 %). Estos aceros se carburizan para mejorar la resistencia al desgaste después del mecanizado o prensado. Convencionalmente se utilizan para la fabricación de moldes de inyección de plástico de compresión, así como para moldes de colada de metales a presión.

Tabla 2 - 1 Clasificación principal de los aceros de herramienta y su nomenclatura internacional AISI [1].

Acero herramienta	Nomenclatura	Ejemplos
Aceros rápidos	M - Alto contenido de Mo T - Alto contenido de W	M1, M2, M3-1, M3-2, M4 T1, T4, T5, T6, T8, T15
Trabajo en frío	W - Templado en agua O - Templado en aceite A - Aleación media templado en aire. D - Alta aleación (C y Cr).	W1, W2, W5 O1, O2, O6, O7 A2, A4, A6, A7, A8, A9, A10 D2, D3, D4, D5, D7
Trabajo en caliente	H	H10-H19 Alto contenido en Cr H20-H39 Alto contenido en W H40-H59 Alto contenido en W
Acero resistente al choque	S	S1, S2, S4, S5, S6, S7
Aceros para moldes	P - Bajo carbono	P6, P20, P21

2.2 PROCESOS DE ELABORACIÓN DE ACEROS DE HERRAMIENTA.

Fabricación de los aceros por métodos convencionales.

La fusión de estos aceros se realiza habitualmente en un horno de arco eléctrico. Una configuración típica consiste en tres electrodos de coque de petróleo que forman un arco con el metal de carga cuando se les aplica una potencia específica. Conforme procede la fusión, los electrodos se bajan a través de la carga de metal formando zonas fundidas [2]. La duración del proceso suele oscilar entre cuatro y ocho horas, y durante este espacio de tiempo se realizan operaciones metalúrgicas tales como la desoxidación, la regulación de la temperatura, el control de la composición química del caldo, etc. Así, se procede a la obtención de un lingote con el vaciado en cuchara. La estructura dendrítica resultante del proceso de solidificación durante la colada es una red interconectada de carburos primarios que han precipitado en los espacios interdendríticos. Bajo condiciones de fabricación normales, mediante arco eléctrico, las segregaciones de carburos tienden a aumentar del borde al centro del lingote. Sin embargo, actualmente se puede reducir dicha tendencia empleando la técnica de ESR (*Electroslag Remelting*) escoria-electro-conductora. Dicho método consiste en refundir un electrodo de acero de herramienta forjado en un crisol de cobre refrigerado por agua. Con ello el calor es disipado rápidamente y el enfriamiento del lingote es acelerado homogéneamente [3]. De esta forma se incrementa la uniformidad en la composición química de los lingotes obtenidos por ESR, además de reducirse la presencia de sulfuro. La desventaja principal del ESR es el costo asociado a esta técnica, limitando su aplicación a la fabricación de aceros especializados.

Actualmente y debido a que las cargas de metal utilizadas para la fusión contienen un 75% de chatarra, el acero de herramienta suele someterse a un refinado secundario en cuchara utilizando procedimientos como la descarburización por argón y oxígeno (AOD por sus siglas en inglés de *Argon Oxygen Decarburization*) para evitar la presencia de elementos como el níquel, el cobalto y el cobre que no pueden ser oxidados durante el proceso de fusión.

Posteriormente, el lingote se somete a un proceso termomecánico de forja cuya finalidad principal es: 1) romper las redes interconectadas de carburos (figura 2-1) para reducir la fragilidad inducida por la presencia de la fase eutéctica ledeburítica (composición nominal de 4,3% C, 35,5% Fe, y con una cantidad relativa de 64,5% de la fase de cementita Fe_3C) formada durante el enfriamiento posterior a la colada y cuya temperatura de solidificación es inferior a

todas las demás concentraciones (figura 2-2); y 2) obtener una estructura orientada en el sentido del conformado. Como resultado de la forja se obtiene un semiproducto referido industrialmente con el nombre de palanquilla. En la figura 2-1 se esquematiza el proceso descrito.

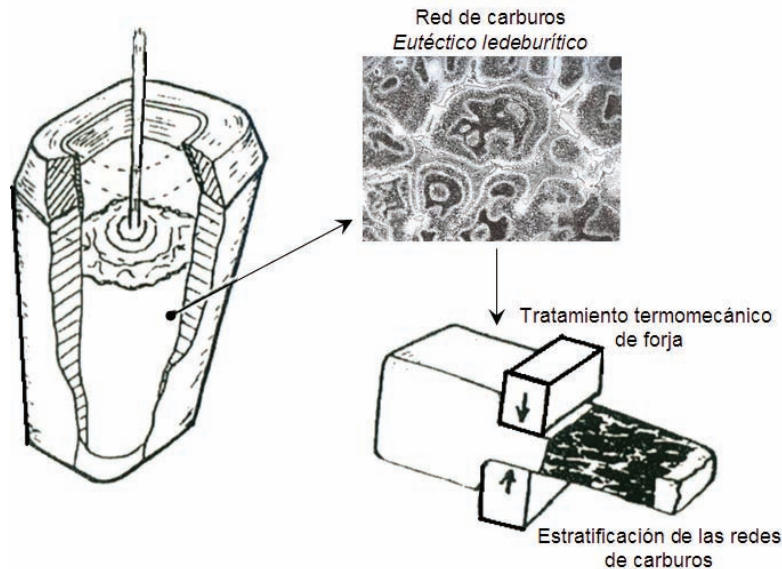


Figura 2 - 1 Esquema del proceso de estratificación de redes de carburos [3].

Durante los procesos termomecánicos, así como después de ellos, se intercalan tratamientos de recocido, llevados a cabo en atmósferas reductoras, con el fin de eliminar posibles efectos como la descarburización.

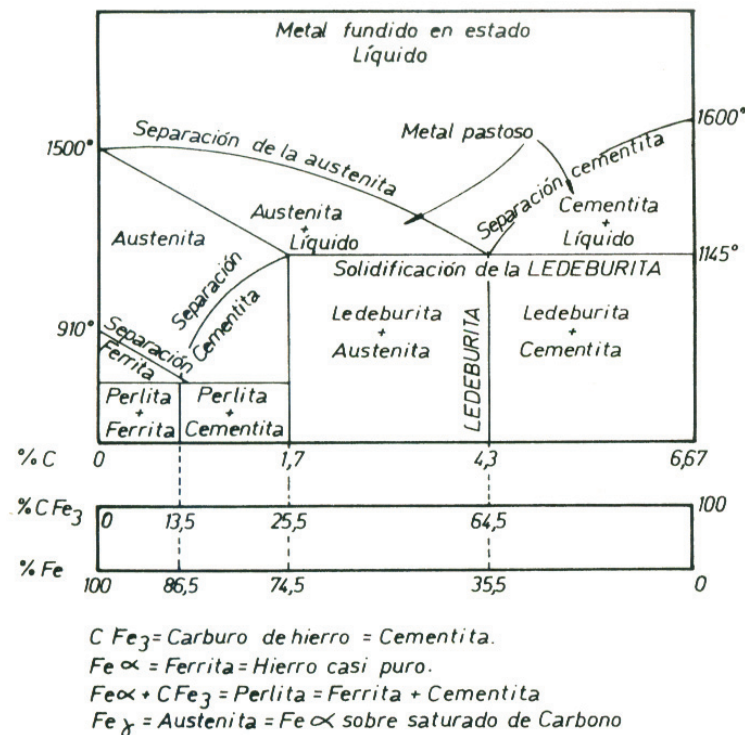


Figura 2 - 2 Sistema Fe- C: Diagrama de fases [3].

Fabricación de los aceros por tecnología pulvimetalúrgica.

Con el fin de eliminar la presencia de segregaciones de los carburos primarios se ha desarrollado un proceso pulvimetalúrgico que comprende una fase primaria de obtención de las materias primas y otra de elaboración de piezas por la técnica de la metalurgia de polvos (PM). Un proceso genérico se esquematiza en la figura 2-3, donde se indican las distintas etapas:

- Fundición del acero
- Atomización por gas
- Llenado de cápsulas
- Presión isostática en caliente
- Proceso termomecánico
- Tratamientos posteriores

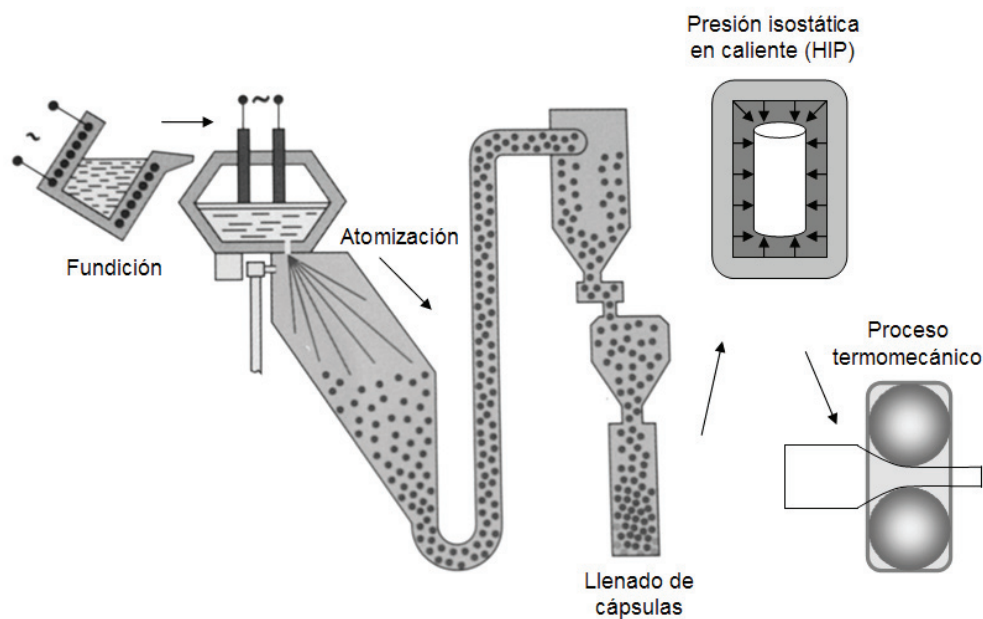


Figura 2 - 3 Esquema del proceso de producción de los aceros de herramienta por vía pulvimetalúrgica [4].

Generalmente suele emplearse un horno de arco eléctrico, con el fin de colar directamente el acero sobre un atomizador. Este último está constituido por una cámara alta donde el acero fundido procedente del horno se proyecta mediante un gas inerte inyectado a elevada presión. El objetivo de este proceso de atomización es la obtención de partículas de acero de alta pureza con una composición química específica (libre de óxido superficial) y geometría típicamente esferoidal.

Acto seguido, estas partículas (polvo) se introducen en un contenedor o cápsula de chapa, que posteriormente se somete a un proceso de prensado isostático en caliente (HIP por sus siglas en inglés, *hot isostatic pressing*) y sinterizado simultáneo. El HIP está diseñado para la compactación de polvos esferoidales que no pueden ser procesados por métodos convencionales de prensado en frío. Adicionalmente, este método tiende a reducir significativamente la presencia de poros en el material. La desventaja principal de este proceso es que requiere de ciclos de tiempo prolongados, disminuyendo así su índice de productividad y encareciendo significativamente el producto final.

Finalmente, se retiran las cápsulas y el producto se lamina, forja o se transforma mediante cualquier proceso termomecánico convencional. La estructura del acero de herramienta pulvimetalúrgico es siempre regular, independientemente del tamaño del lingote o cápsula. Después de los procesos termomecánicos se efectúa un recocido globular para obtener una estructura apropiada para el mecanizado y posterior tratamiento térmico. Sin embargo, es importante proteger el material para evitar la descarburización durante este proceso.

Básicamente no existen diferencias importantes en el tratamiento térmico de los aceros pulvimetalúrgicos y los obtenidos por métodos convencionales con idéntica composición química. No obstante, la presencia de carburos más finos en los aceros PM, como consecuencia de su elaboración isostática, aumenta su velocidad de disolución. Dicho efecto sirve para reducir la temperatura de austenización y conservar el tiempo de permanencia en esta etapa del procesamiento.

En general, el desarrollo de componentes sinterizados se ha enfocado al diseño de piezas sometidas a cargas dinámicas. La producción masiva de componentes de acero sinterizado es la mayor aplicación de las tecnologías PM. Dependiendo del tipo de componente, la utilización de la materia prima en un proceso PM puede llegar a ser del orden del 95%, duplicando el porcentaje de aprovechamiento de material de partida en el caso de componentes mecanizados [5]. Adicionalmente y como consecuencia de una mínima orientación fibrosa, los aceros pulvimetalúrgicos adquieren valores de resistencia y tenacidad superiores a los aceros obtenidos por métodos convencionales de fundición y forja de igual composición química. Las ventajas en términos de las propiedades mecánicas son descritas en la sección 2.3.1. Sin embargo, la tecnología pulvimetalúrgica también posee ciertas limitaciones inherentes al proceso [5], tanto en términos económicos como operacionales. En el primer caso destaca el hecho que, aún

cuando se han desarrollado avances significativos en los métodos de producción, el polvo de metal sigue presentando un costo elevado. Por su parte, la etapa de prensado impone una limitante operacional importante en términos de peso, tamaño y geometría de las piezas a elaborar (capacidad de prensado). Por ejemplo, los componentes sinterizados producidos por métodos convencionales de PM tienen una limitación de área aproximada a 250 cm^2 y una altura máxima de 60 mm. Asimismo, el peso de los componentes que se producen actualmente oscila en un rango de 0,05 g a 2 Kg.

2.3 ACEROS DE HERRAMIENTA PARA TRABAJO EN FRÍO: ESTADO DEL ARTE.

En la práctica, la selección de un acero de herramienta para trabajo en frío debe correlacionar las características metalúrgicas del acero con los principios básicos de utilización propios de la herramienta: dureza y resistencia a la compresión, resistencia al desgaste y tenacidad. En particular, los aceros de herramienta de alto contenido en carbono (1,5-2,35%) y cromo (12%) representan el grupo D en la clasificación AISI, siendo ellos los más aleados. Asimismo, pueden ser añadidos otros elementos de aleación formadores de carburos, tales como Mo, V, W y Co (1-3%). Por la afinidad de los elementos de aleación para formar carburos, el contenido de carbono es especialmente elevado para asegurar su disolución en la austenita y así obtener una matriz martensítica capaz de alcanzar elevados niveles de dureza.

La solidificación de los aceros para trabajo en frío causa una considerable segregación de los elementos de aleación. Los primeros cristales en solidificar son los más ricos en hierro, carbono y cromo; y por tanto, el resto de los elementos de aleación tienden a concentrarse en las zonas interdendríticas donde eventualmente se forman los carburos aleados. Así, los átomos de metal (M) y de carbono (C) forman carburos con relaciones específicas tales como MC, M_6C y M_7C_3 , donde los elementos de aleación desempeñan un papel específico, según se describe a continuación:

- El cromo junto con el hierro forma carburos tipo M_7C_3 , mismos que se unen en menor proporción al Mo, W y V. En general, estos carburos tienen un alto grado de solubilidad en la austenita por lo que se diluyen completamente en ella, inclusive a baja temperatura de austenización. Adicionalmente, el cromo diluido en la austenita aumenta la templabilidad del acero, pero también participa en el proceso de precipitación durante el revenido.
- Por su parte, el cobalto no forma carburos en el acero. Éste se diluye casi totalmente en la austenita para conferirle un endurecimiento importante. Sin embargo, también puede existir una disolución parcial del cobalto en los carburos M_6C .
- El vanadio forma el carburo MC, pero también se une con una gran cantidad de Mo y W. Estos carburos se diluyen parcialmente en la austenización, de manera que parte del Mo y

el W se encuentran diluidos en la austenita y el resto está en carburos no diluidos. Los elementos diluidos en la austenita forman unos carburos muy pequeños, los cuales precipitan durante los revenidos. Estos carburos son los que originan el endurecimiento secundario. Los carburos MC se caracterizan por ofrecer una elevada resistencia al desgaste debido a la afinidad existente entre el carbono y el vanadio para formar carburos muy estables.

Cabe esperar que la ruta de procesamiento constituya una variable fundamental en la distribución, la morfología y el tamaño de los carburos primarios, repercutiendo así en las propiedades mecánicas del acero. Tal y como se ha descrito en la sección anterior, después de la solidificación del acero de herramienta obtenido por fundición, o bien, después del sinterizado de los aceros pulvimetalúrgicos, se requiere de un tratamiento termomecánico de forja. Con él la matriz metálica tiende a mejorar sus propiedades mecánicas debido a un proceso de afinamiento de grano. Asimismo, los carburos e inclusiones no metálicas se ven afectados por este proceso, es decir, se fracturan y orientan en la dirección de la forja. Este comportamiento es claramente visible en los aceros de herramienta para trabajo en frío procesados por el método convencional de fundición y forja, tal como se esquematiza en la figura 2-4. Por su parte, para los aceros PM en general no se identifican diferencias microestructurales en función de la orientación.

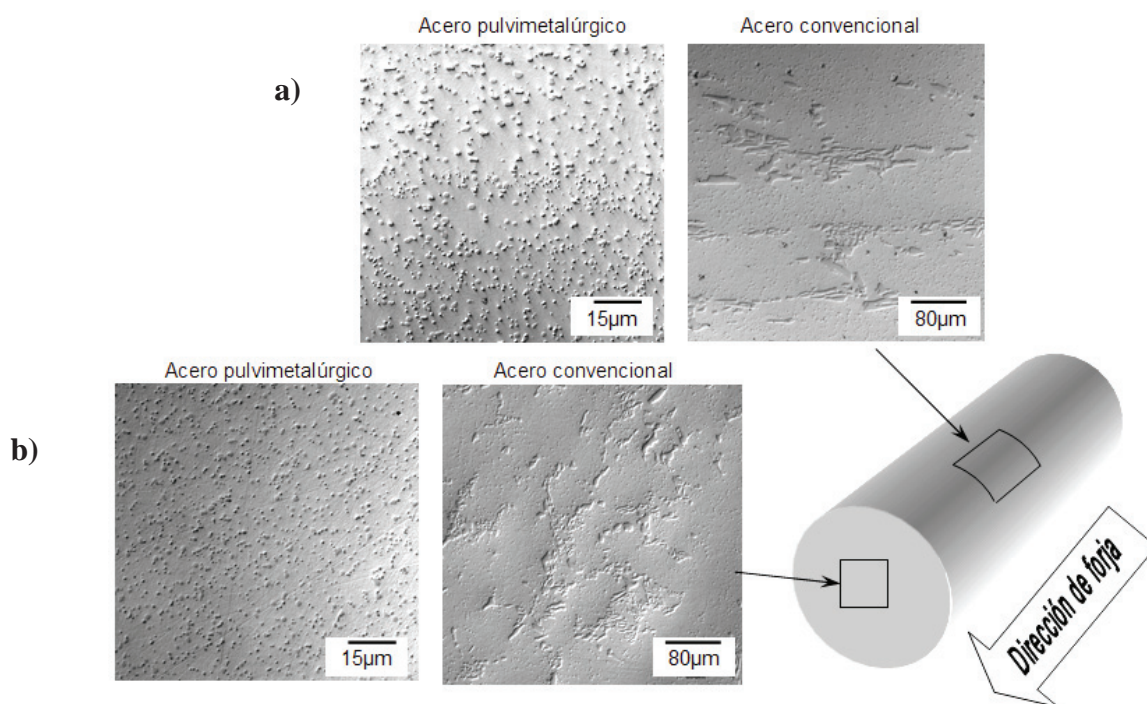


Figura 2 - 4 Esquema y micrografías de aceros convencionales ilustrando la orientación preferencial de los carburos primarios en: a) la dirección de forja; y b) la distribución de los mismos en la sección transversal.

En el caso de aceros pulvimetalúrgicos, no se observa textura microestructural alguna.

2.3.1. Principales mecanismos de fallo en aceros de herramienta para trabajo en frío.

Existen diferentes factores vinculados entre sí que condicionan la vida útil de las herramientas de conformado, tal como se muestra en la figura 2-5. Con la incorporación de los AHSS en el sector automotriz, cuyos valores de límite elástico oscilan entre 800 y 1200 MPa, hacen del conformado en frío un proceso complejo que induce mecanismos de fallo prematuros asociados principalmente a:

- La fractura por fatiga.
- El desgaste por adhesión y abrasión.
- La deformación plástica.

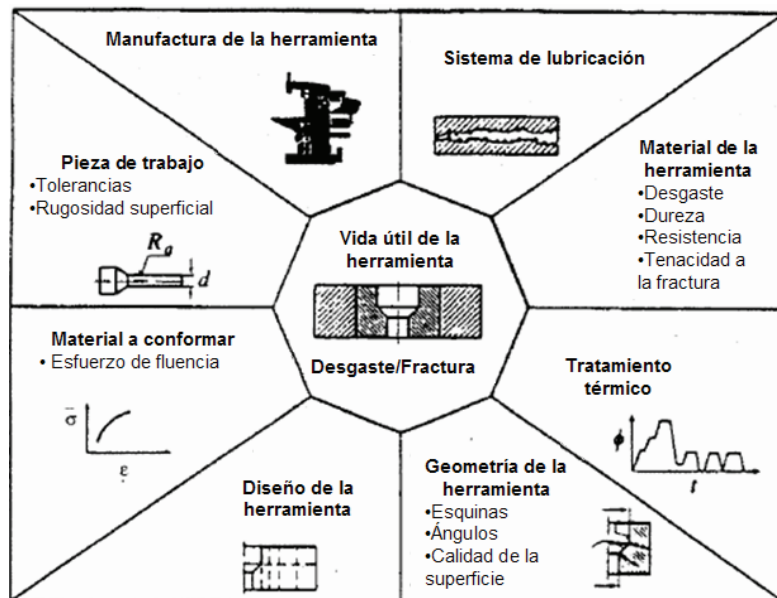


Figura 2 - 5 Esquema de los factores que condicionan la vida útil de la herramienta de conformado [6].

Con ello el costo de manufactura aumenta no sólo por el reemplazo del útil, sino también por lo que implica interrumpir la producción [6]. Desde esta perspectiva, el vínculo entre los factores de diseño, geometría y material del utillaje cobra mayor importancia. Algunos autores han puesto especial interés en la simulación del estado tensional de la herramienta durante el proceso de conformado en frío [7,8]. Los resultados expuestos ponen en evidencia la presencia de esfuerzos cortantes cercanos a 2000 MPa. Estos esfuerzos críticos son sub-superficiales y se localizan en radios geométricos de la herramienta donde suelen producirse mecanismos de fractura por fatiga (por ejemplo desconches). Berns et al. [7] utilizaron esta simulación macroscópica para establecer las condiciones de fallo y su efecto a nivel microestructural. Con ello buscaban

diseñar la configuración microestructural óptima del material para la fabricación de utillajes específicos. Como resultado obtuvieron que las partículas duras, finas y homogéneamente distribuidas en una matriz metálica reducen significativamente el fallo del utillaje. Dicho efecto fue verificado bajo condiciones de servicio real.

La función de una configuración de carburos primarios alargados en un acero de herramienta para trabajo en frío es la reducción de los mecanismos de desgaste. Sin embargo, también se evidencia que justamente estas fases duras son las que afectan significativamente la resistencia a la fractura de dichos aceros [9]. En la literatura científica se ha analizado el efecto que ejercen los carburos primarios sobre los mecanismos de inicio y propagación de grietas [10-14]. Los resultados expuestos evidencian claramente que las fisuras tienden a nuclear en los carburos primarios, tanto bajo cargas monotónicas como cíclicas. Sin embargo, el mecanismo que promueve el inicio de la grieta difiere en ambas condiciones. En el primer caso, la fisura inicia cuando se aplican esfuerzos que sobrepasan la resistencia de los carburos, siendo este parámetro dependiente de la composición, la geometría y el tamaño de ellos [12]. De acuerdo con el modelo propuesto por Mishnaevsky et al. [10], las fisuras tienden a iniciar en los carburos de gran tamaño y geometría irregular, debido a que ellos favorecen la presencia de esfuerzos localizados (ver figura 2-6a). En contraparte, el mecanismo que promueve la fisuración de un carburo bajo solicitaciones cíclicas parece estar vinculado principalmente a la degradación por fatiga de la matriz martensítica [13,14].

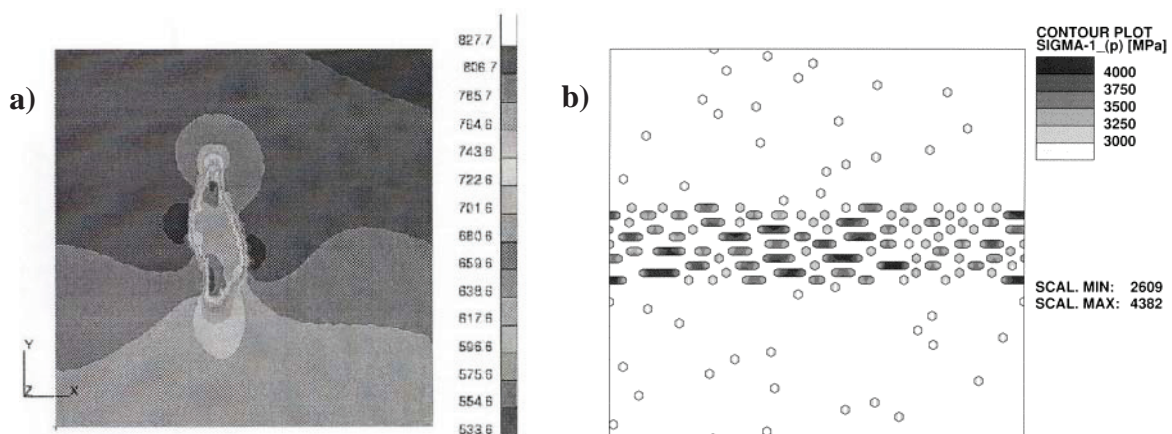


Figura 2 - 6 a) Distribución de esfuerzos de Von Mises en un carburo primario cercano al nivel de carga monotónica a la cual falla [10]. b) Concentración de tensiones dentro un aglomerado de carburos [15].

Una vez el carburo se fractura, la grieta se propaga induciendo deformación plástica en la matriz que lo rodea, efecto que promueve el agrietamiento de más carburos en la vecindad. En este

punto, los aglomerados condicionan el crecimiento subcrítico de grietas, porque representan concentradores de tensiones que los convierten en caminos de fácil propagación (figura 2-6b) [10,15]. El modelo de aumento de la resistencia a la propagación de fisuras cuando éstas se extienden (curva-R), propuesto por Casellas et al. [12], intenta reproducir a través de una aproximación experimental cuantitativa cómo la tenacidad depende del tamaño de la fisura. Los resultados descritos por los autores indican que los valores de resistencia a la fractura más altos se obtienen con una configuración de carburos primarios finos y con geometría esferoidal, fenómeno que potencia el papel de la matriz metálica.

Sin embargo, en muchas ocasiones todo aquello que representa una configuración óptima para reducir unos mecanismos de fallo, conlleva a la aparición de otros. Por ejemplo, una solución propuesta para reducir el desgaste adhesivo de los aceros de herramienta es aumentar el contenido de carburos y acortar la distancia entre ellos [16], lo que probablemente se traduciría en disminuir la tenacidad a la fractura. En este contexto, una opción cada vez más viable para mejorar las propiedades tribológicas de los aceros, sin comprometer su tenacidad, son las técnicas de modificación superficial. La deposición de capas cerámicas finas en fase vapor es la más recurrente por las ventajas que representa: conserva las tolerancias dimensionales, cubre zonas localizadas, exhibe una elevada adherencia, etc. En el Capítulo III se exponen los fundamentos teóricos asociados con esta técnica.

2.4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

2.4.1. Materiales del sustrato.

Para evaluar la influencia microestructural del sustrato en los mecanismos de daño generados por indentación esférica sobre sistemas recubiertos (ver Capítulo V), se han elegido tres aceros de herramienta para trabajo en frío con diferencias significativas en términos de la forma, el tamaño y la distribución de los carburos primarios. Dichos aceros corresponden a la nomenclatura comercial de:

- 1.2379¹
- Universal²
- HWS²

Los aceros 1.2379 y Universal fueron procesados por fundición y forja convencional, lo que les confiere una microestructura constituida por cúmulos de carburos primarios fuertemente alineados con el sentido longitudinal de la deformación en caliente (forja y laminación). Específicamente, el acero Universal ha sido procesado mediante EF (*Electric Furnace Melting*), AOD (*Argon Oxygen Decarburization*) y ESR (*Electro Slag Re-melting*), técnicas de fabricación previamente descritas en el apartado 2.2. Por otro lado, el HWS es un acero pulvimetalúrgico que se obtuvo mediante un proceso de manufactura semejante a la descrita en la figura 2-3 (fusión en horno de vacío - atomización por gas - presión isostática en caliente - forja), buscando obtener una distribución homogénea de carburos primarios. En la tabla 2-2 se presenta la composición química nominal de los aceros referidos.

¹ Acero de herramienta comercial y ampliamente usado en la industria del conformado en frío.

² Aceros desarrollados por ROVALMA, S.A.

Tabla 2 - 2 Composición química de los aceros de herramienta para trabajo en frío (wt. %).

Material	C	Cr	V	W
1.2379	1,5 – 1,6	11,0 – 12,0	0,9 – 1,0	-
Universal/HWS	0,9 – 1,2	6,5 – 8,5	2,5 – 3,0	1,1 – 1,4

Las propiedades mecánicas de los tres aceros de herramienta se detallan en la tabla 2-3. Cabe destacar que el acero obtenido por ruta pulvimetalúrgica presenta el valor de resistencia a la fractura más elevada. En este caso, el tamaño reducido de los carburos hace que los defectos críticos que inducen el fallo final del material sean inclusiones [13]. Por su parte, en el acero 1.2379 el mayor tamaño y la distribución heterogénea (orientación preferencial y mayor contigüidad) de los carburos primarios favorecen la nucleación y propagación de fisuras críticas en esta fase, dando como resultado un valor de resistencia a la rotura significativamente menor.

Tabla 2 - 3 Propiedades mecánicas de los aceros estudiados [12,13].

Acero	E^* (GPa)	H (HRC)	σ_{ys}^{**} (MPa)	σ_r^{***} (MPa)	K_{Ic} (MPa.m ^{0.5})
1.2379	210	61-62	2250	2847 ± 96	28 ± 6
UNIVERSAL	219	61-62	2650	3974 ± 120	29 ± 3
HWS	218	61-62	2600	4350 ± 100	22 ± 3

* Valores proporcionados por la Fundació CTM Centre Tecnològic dentro del marco del proyecto Forma0.

** Valores extraídos del catálogo de ROVALMA S.A.

*** Resistencia a la rotura en flexión.

En este estudio se utilizaron probetas de las tres calidades de acero extraídas de barras cilíndricas. Las muestras fueron mecanizadas en forma de discos con diámetro y espesor de 40 y 5 mm, respectivamente. Previo a la deposición de los recubrimientos de PVD, las muestras de aceros se sometieron al tratamiento térmico descrito en la tabla 2-4, para obtener un rango de durezas entre 61 y 62 HRC (tabla 2-3).

Tabla 2 - 4 Parámetros del tratamiento térmico realizados a los aceros investigados.

Acero	Austenizado	Revenido
1.2379	1050 °C por 30 min	550 °C por 2 h (x2)
Universal/ HWS	1060 °C por 35 min	540 °C por 2 h (x3)

2.4.2. Caracterización microestructural del sustrato: carburos primarios.

La evaluación de los parámetros microestructurales se realizó a partir de la adquisición de imágenes por microscopía óptica de laser confocal, con el fin de obtener niveles de contraste y nitidez satisfactorios que pudieran favorecer la detección de los bordes que delimitan cada uno de los carburos primarios. Considerando que el ensayo de indentación esférica conlleva la formación de un campo de deformación tridimensional y que las zonas de mayor interés para su análisis deben abarcar tanto el recubrimiento como la intercara y el sustrato, la caracterización microestructural se realizó en aquellos carburos primarios orientados en la dirección de forja y en las inmediaciones de la superficie recubierta. En la figura 2-7 se exhiben las micrografías correspondientes a cada calidad de acero de herramienta, donde se ejemplifican las zonas de análisis.

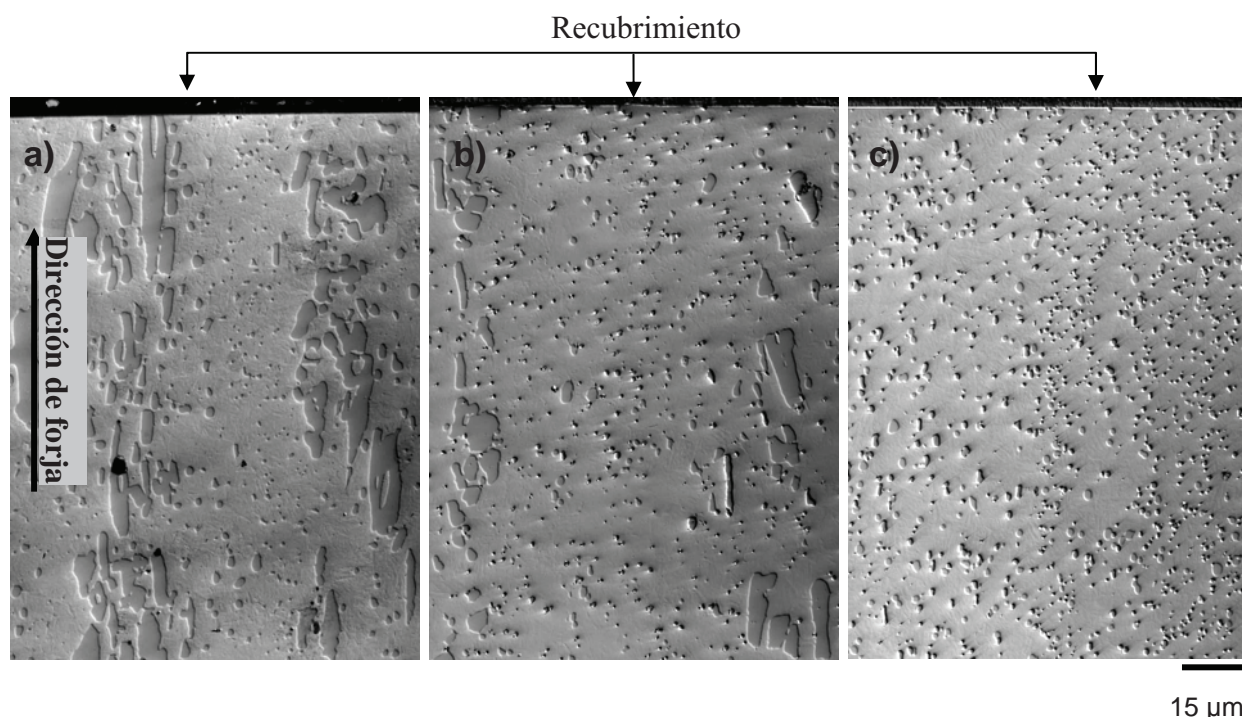


Figura 2 - 7 Superficie correspondiente a un corte en sección transversal de los aceros a) 1.2379, b) Universal, y c) HWS. Los dos primeros exhiben carburos primarios claramente orientados en la dirección de forja, mientras que el tercero presenta carburos primarios distribuidos homogéneamente.

Cada imagen adquirida abarca una superficie del sustrato de aproximadamente $10500 \mu\text{m}^2$, cubriendo un área total de al menos $0,30 \text{ mm}^2$. Las imágenes fueron procesadas empleando el software GIMP 2. La metodología utilizada consta de las siguientes etapas: (1) se extrae la imagen de alto contraste, (2) se sombrea el interior de los carburos primarios, (3) se realizan las

medidas generales de los granos de acuerdo con la norma ASTM E112 [17] y, finalmente, (4) se genera el histograma del área acumulada en función del tamaño de carburo. Los cálculos del software se basan en la cantidad de píxeles de la imagen original que han sido transformadas en color rojo y azules (para distinguir el tipo de carburos primarios) como puede apreciarse en la figura 2-8.

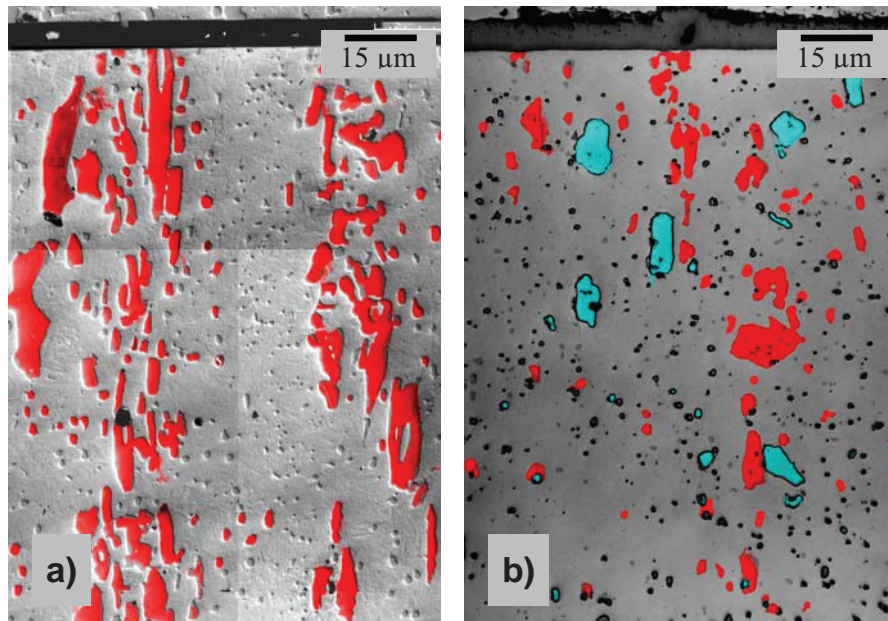


Figura 2 - 8. Imágenes procesadas correspondientes a los aceros a) 1.2379 y b) Universal.

La preparación metalográfica de la superficie se llevó a cabo siguiendo las etapas descritas en la tabla 2-5. A partir del análisis de imágenes, se determinó el diámetro circular equivalente (D_{eq}), el área de cada partícula y el factor de forma correspondiente. El diámetro equivalente de los carburos primarios se vincula al diámetro que tendría una partícula con la misma área circular, y el factor de forma define la morfología en términos del cociente entre la distancia longitudinal menor y mayor para un carburo, siendo 1 el valor de una partícula esférica.

Tabla 2 - 5 Secuencia de etapas seguidas en el proceso de preparación metalográfica de las muestras transversales analizadas.

	Medio/Abrasivo	Discos/Paño	Tiempo (min)
Desbaste	Agua	MD-Piano 220	10
	Agua	600 SiC	10
	Agua	1200 SiC	10
Pulido	Suspensión de diamante de 6 μm y lubricante	Paño	10
	Suspensión de diamante de 3 μm y lubricante	Paño	20
	Sílice coloidal	Paño	20

2.5 CARACTERÍSTICAS MICROESTRUCTURALES Y MECÁNICAS DE LOS ACEROS DE HERRAMIENTA PARA TRABAJO EN FRÍO.

En los aceros 1.2379 y Universal, la microestructura resultante del proceso de forja y posterior tratamiento térmico es una matriz de martensita revenida en la cual están inmersos tanto aglomerados de carburos primarios alineados en la dirección de forja como carburos secundarios submicrométricos redondeados, aunque estos últimos dispersos en la matriz metálica (figura 2-9a y 2-9b). Durante el proceso de solidificación estos materiales presentan una alta segregación de los elementos de aleación en los espacios interdendríticos, y dan como resultado la formación de una red de carburos primarios [1]. Durante las etapas de deformación en caliente, la red se rompe y los carburos se alinean en el sentido longitudinal de la deformación. En cuanto a la microestructura del acero HWS, como se puede observar en la figura 2-9c, ella se caracteriza por la presencia de carburos esferoidales y homogéneamente distribuidos en la matriz de martensita revenida.

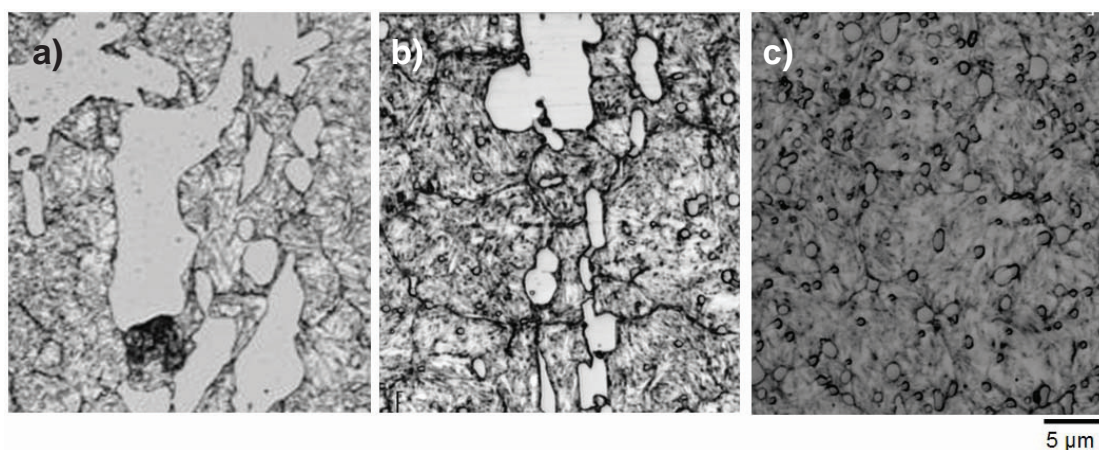


Figura 2 - 9 Microestructura de los aceros a) 1.2379, b) Universal y c) HWS.

Los carburos primarios en el acero 1.2379 son ricos en hierro y cromo, y del tipo M_7C_3 . Por su parte, en los aceros UNIVERSAL y HWS coexisten carburos del tipo M_7C_3 , con algunas variaciones en la composición química con respecto a los observados en el 1.2379, y carburos ricos en vanadio del tipo MC (tabla 2-6). Debido a las dimensiones de los carburos primarios presentes tanto en el acero 1.2379 como en el Universal, existen estudios en los cuales se han determinado sus propiedades mecánicas utilizando la técnica de nanoindentación instrumentada [14,18]. En términos generales, se indica que los carburos primarios del tipo MC tienden a presentar valores de dureza, resistencia a la rotura y tenacidad a la fractura mayores que los carburos del tipo M_7C_3 del acero 1.2379 (tabla 2-6).

Tabla 2 - 6 Propiedades intrínsecas de los carburos primarios: composición química y propiedades mecánicas [14,18].

Carburo	Composición química (wt. %)	E (GPa)	H (GPa)	σ_r (MPa)	K_c (MPa·m^{1/2})
M ₇ C ₃ (1.2379)	40 - 45 Fe, 46 - 51 Cr, 6,0 – 6,5 V, 2 - 3 Mo	294 ± 1	18 ± 3	800 - 1200	2,3 ± 0,8
M ₇ C ₃ (Universal)	35 - 45 Fe, 35 - 45 Cr, 10 - 20 V, 2 - 4 W	270 ± 18	14 ± 3	2000 - 2800	2,6 ± 0,9
MC (Universal)	2 - 6 Fe, 8 - 10 Cr, 50 - 70 V, 7 - 12 W	315 ± 23	26 ± 4	2300 - 2800	3,7 ± 0,6

Las propiedades químicas y mecánicas intrínsecas de los carburos primarios correspondientes a los aceros 1.2379 y Universal permiten establecer un vínculo con las propiedades mecánicas de estos materiales a nivel microscópico, siendo la resistencia a la fractura el mejor ejemplo de ello. Sin embargo, también existen otros parámetros que desempeñan un papel crucial en el mecanismo de fallo de los aceros de herramienta para trabajo en frío. En este sentido, el tamaño, la morfología y la distribución de los carburos primarios permiten discernir las diferencias entre un acero procesado por fundición y forja convencional y un PM, como es el caso del acero HWS, donde se observa un incremento significativo en el valor de la resistencia a la fractura (ver tabla 2-3).

Hasta ahora los parámetros microestructurales de los aceros de herramienta no han sido relacionados con los mecanismos de daño presentes en un sistema sustrato-recubrimiento (por ejemplo delaminación de la capa) sometido a solicitaciones de carga por contacto esférico. Es por ello que en este trabajo se caracterizó la microestructura de los aceros 1.2379, Universal y HWS posterior a la deposición de las capas finas y en zonas próximas a la superficie recubierta.

Los histogramas de la figura 2-10 presentan el área acumulada de los carburos primarios en función de su diámetro equivalente. Es evidente que los carburos primarios del acero 1.2379, con D_{eq} de 9,8 μm , cubren una mayor proporción de área en la vecindad de la intercara sustrato-recubrimiento. En contraparte, el acero HWS abarca una proporción semejante de superficie con carburos cuyo diámetro equivalente se aproxima a 1,7 μm . El acero Universal posee un rango intermedio, donde un valor de área proporcional se alcanza con carburos de dimensiones entre 2,5 y 6,2 μm .

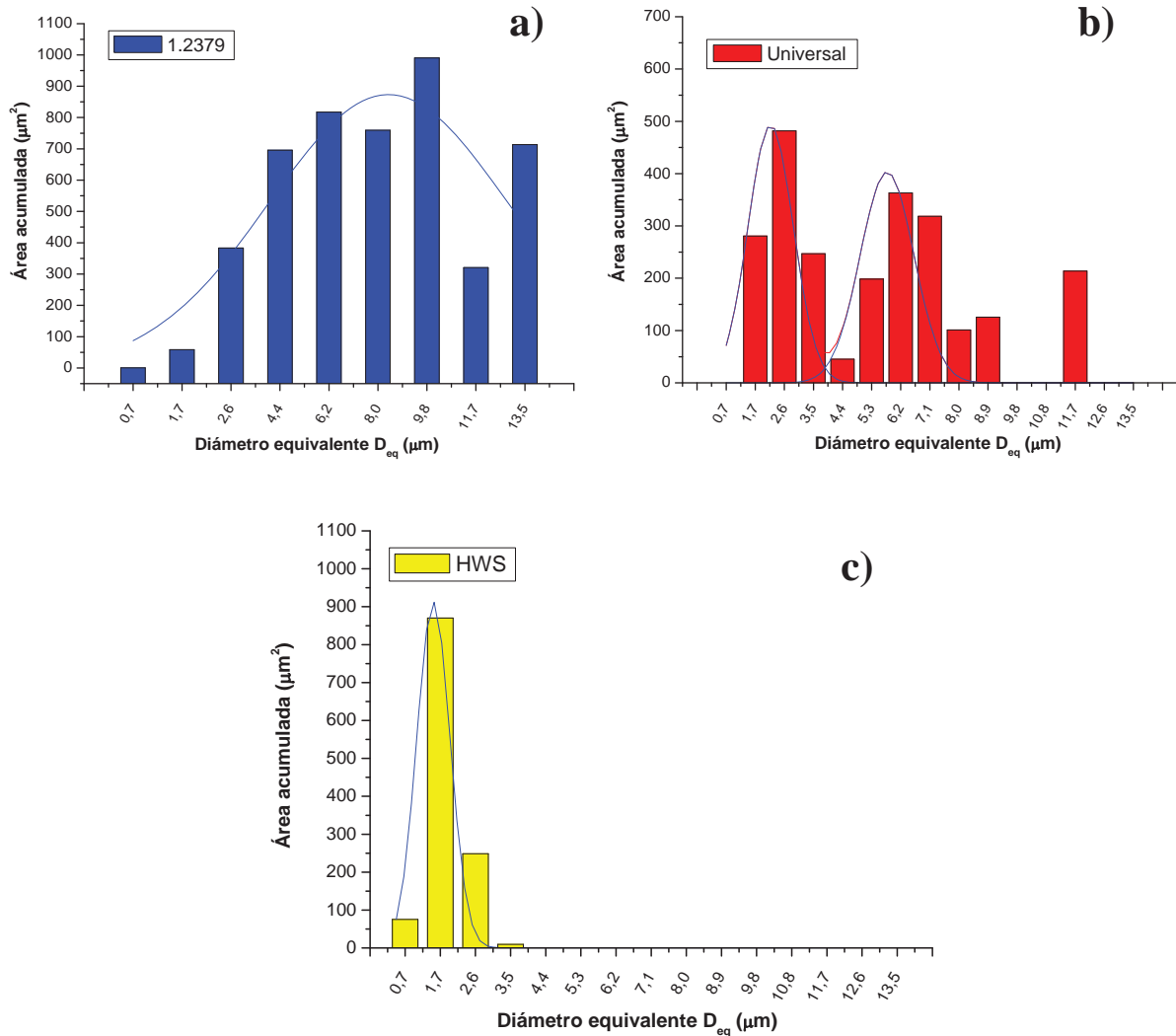


Figura 2 - 10 Área acumulada en función del diámetro equivalente de carburos primarios en los aceros:
a) 1.2379, b) Universal, y c) HWS.

En la figura 2-11 se ejemplifica la densidad de carburos presentes en cada uno de los aceros. El acero HWS exhibe carburos primarios cuya dimensión máxima es cercana a $\sim 2,5 \mu m$, y la mayor densidad de carburos ($\sim 1 \mu m$) poseen factores de forma entre 0,8 y 1,0. La población de carburos del 1.2379 es más dispersa, coexistiendo carburos de unas cuantas micras con otros de varias decenas. Para el Universal, por el contrario, la población de carburos primarios además de ser más refinada es menos dispersa que en el caso del 1.2379. Particularmente, los carburos de cromo-hierro M_7C_3 presentes en ambos tipos de aceros llegan a ser muy alargados con factores de forma típicos entre 0,2 y 0,5 [13]. Por su parte, los carburos de vanadio, presentes solo en el Universal, son más redondeados con factores de forma entre 0,4 y 0,8.

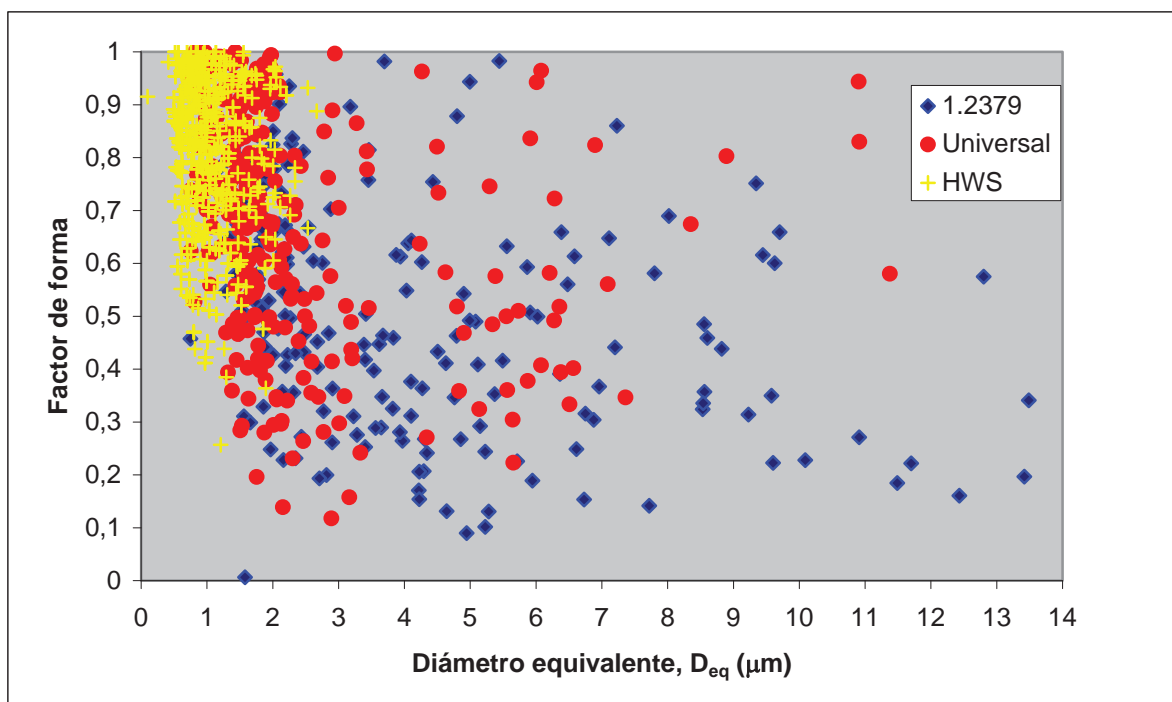


Figura 2 - 11 Distribución de los valores de factor de forma en función del diámetro equivalente de los carburos primarios.

2.6 REFERENCIAS.

1. ROBERTS G., KRAUSS G., KENNEDY R. *ASM Specialty Handbook: Tool Materials*. 5th edition. ASM International, Materials Park, Ohio, USA (1995).
2. DOYLE E. L. *Manufacturing processes and materials for engineers*. Ed. Prentice-Hall Inc. New Jersey, USA (1985).
3. BLANCO H. *Aceros rápidos*. Segunda edición. Urmo, S.A Ediciones, Bilbao, España (2004).
4. BÖHLER Edelstahl GmbH & Co KG. *Aceros de alto rendimiento para la técnica de estampación, punzado y corte*. Documento técnico informativo, Kapfenberg, Austria (2008).
5. SCHATT W., WIETERS K-P. *Powder Metallurgy: Processing and Materials*. European Powder Metallurgy Association (EPMA). Liveseys Ltd, Shrewsbury, UK (1997).
6. LANGE K., CSER L., GEIGER M., KALS J. *Tool life and tool quality in bulk metal forming*. CIRP Annals – Manufacturing Technology 41 (1992) 667-675.
7. BERNS H., MELANDER A., WEICHERT D., ASNAFI N., BROECKMANN C. GROB-WEEGE A. *A new material for cold forging tools*. Computational Materials Science 11 (1998) 166-180.
8. HERNANDEZ R., RIERA M.D., CASELLAS D., VALLS I., CASAS B., PRADO J.M. *Tool steel selection for cold forming of high strength steels based on the stress distribution on tools*. Proceedings of the Materials Science and Technology (MS&T07) Conference and Exhibition. AUTOMOTIVE: Advanced High strength and other specialty steel products for the Automotive Industry. Michigan, USA (2007) 235-243.

9. MURO P., GIMENEZ S., ITURRIZA I. *Sintering behaviour and fracture toughness characterization of D2 matrix tool steel, comparison with wrought and PM D2*. Scripta Materialia 46 (2001) 269-373.
10. MISHNAEVSKY L., LIPPMANN N., SCHMAUNDER S. *Micromechanisms and modelling of crack initiation and growth in tool steels: role of primary carbides*. Zeitschrift für Metallkunde 94 (2003) 676-681.
11. FUKAURA K., YOKOYAMA Y., YOKOI D., TSUJII N., ONO K. *Fatigue of cold-work tool steels: effect of heat treatment and carbide morphology on fatigue crack formation, life and fracture surface observations*. Metallurgical and Materials Transactions A 35 (2004) 1289-1300.
12. CASELLAS D., PICAS I., CASTELLÀ M., GOEZ A., LLANES L., CASAS B., VALLS I. *Effect of carbides properties and microstructural characteristics on crack nucleation and propagation in cold forming tools*. Proceedings of the 8th International Tooling Conference, P. Beiss et al. (eds.), RWTH Aachen University, Aachen, Germany, I (2009) 479-490.
13. GOEZ A., PICAS I., VALLS I., CASAS B., CASELLAS D., LLANES L. *Fatigue strength of cold-work tool steels: microstructure-critical flaw correlation*. Proceedings of the 8th International Tooling Conference, P. Beiss et al. (eds.), RWTH Aachen University, Aachen, Germany, II (2009) 651-660.
14. PICAS I., CUADRADO N., CASELLAS D., GOEZ A., LLANES L. *Microstructural effects on the fatigue crack nucleation in cold work tool steels*. Procedia Engineering 2 (2010) 1777-1785.
15. RAMMERSTORFER F., PLANENSTEINER A., FISCHER F., ANTRETTETTER T. *Hierarchical models for simulating the mechanical behavior of heterogeneous materials: an approach to high speed tool steel*. Materials Science and Engineering A 259 (1999) 73-84.

16. FONTALVO G., HUMER R., MITTERER C., SAMMT K., SCHEMMEL I. *Microstructural aspects determining the adhesive wear of tool steels*. Wear 260 (2006) 1028-1034.
17. ASTM E112-04. *Standard Test Methods for Determining Average Grain Size*. ASTM International Standards, USA (2004).
18. CASELLAS D., CARO J., MOLAS S., PRADO J., VALLS I. *Fracture toughness of carbides in tool steels evaluated by nanoindentation*. Acta Materialia 55 (2007) 4277-4286.

CAPÍTULO III

El recubrimiento: capas duras depositadas a partir de fase vapor.

La protección de materiales a partir de la deposición de recubrimientos duros es una ruta tecnológica versátil utilizada para mejorar el desempeño de componentes ingenieriles [1]. Actualmente existe una gran variedad de materiales duros empleados en la fabricación de capas finas, lo que conlleva a la necesidad de definir un criterio de selección en función de su aplicación final. Dicho criterio debe considerar que las capas duras no trabajan de forma aislada, por lo que resulta imprescindible considerar la respuesta del conjunto sustrato-recubrimiento.

La complejidad para diseñar un compuesto sustrato-capa óptimo radica en considerar las propiedades requeridas en las cuatro zonas que constituyen el sistema: 1) el sustrato; 2) la intercara sustrato-recubrimiento; 3) la zona intermedia de la capa; y 4) la superficie del sistema (ver figura 3-1). En la zona 1, el sustrato es quien brinda soporte a capas de espesor fino sometidas a solicitaciones de carga. Por esta razón, la dureza, el módulo de elasticidad, la tenacidad y la resistencia del material base son parámetros que afectan la adherencia del recubrimiento. Ejemplos referentes a este fenómeno se detallan más adelante en la introducción del Capítulo IV. Por otro lado, los puntos críticos referentes a la zona 2 (intercara) están vinculados con la interacción, o reacción, del material base con la capa y la deformación relativa ocasionada por la diferencia en el coeficiente de dilatación térmica de los materiales utilizados. En la zona 3, variables como la composición y la microestructura del recubrimiento determinan la dureza, la resistencia, la tenacidad a la fractura, el nivel de esfuerzos internos, la estabilidad y la conductividad térmica de la misma capa. Finalmente, en la zona 4 parámetros como la rugosidad y la estabilidad química (capacidad de ser inerte) desempeñan un papel fundamental, debido a que la superficie está en contacto directo con la pieza de trabajo y/o el entorno.

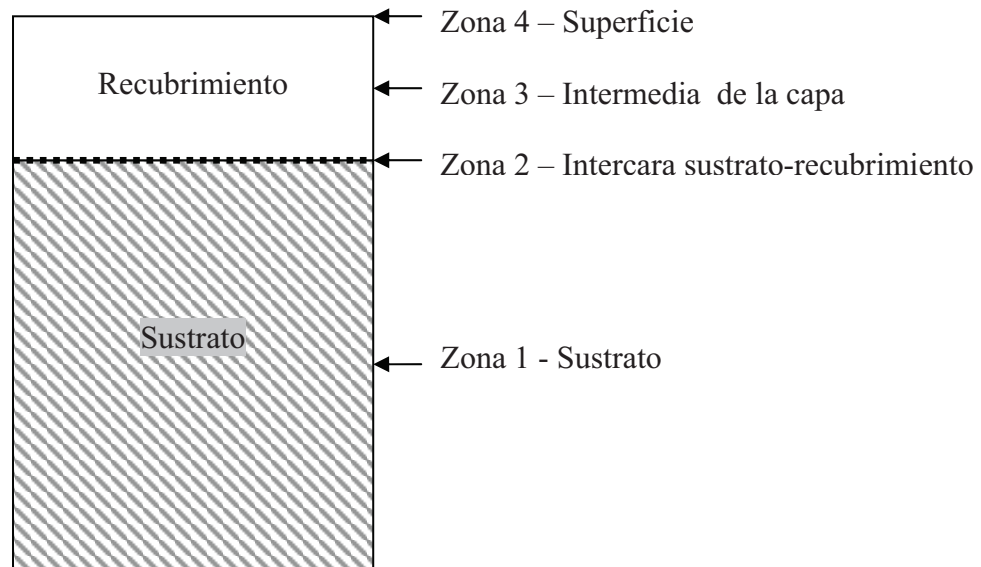


Figura 3 - 1 Representación esquemática de las cuatro zonas que constituyen un sistema sustrato-recubrimiento (imagen basada en la figura 1 de la Ref. [2]).

En el presente trabajo se propone una metodología sistemática basada en solicitaciones de contacto mediante indentación esférica (ver Capítulo IV), con el fin de analizar la interacción entre los micromecanismos de daño presentes en el material base, la capa y la intercara que los une. Para ello resulta imprescindible conocer previamente las propiedades y las características de los materiales que integran el sistema sustrato-capa.

En el capítulo anterior se han descrito los parámetros microestructurales y las propiedades de los materiales seleccionados como sustratos: diferentes aceros de herramienta para trabajo en frío. De forma análoga, en este capítulo se exponen los principales factores que determinan las propiedades mecánicas de las capas finas: su composición y los parámetros de fabricación utilizados. Estos aspectos serán brevemente introducidos en las secciones 3.1 y 3.2. Ambas variables influyen en la microestructura final del recubrimiento, tal como se describe en la sección 3.3. En los dos últimos apartados de este capítulo se presenta la metodología experimental y los resultados referentes a la composición, el espesor, la microestructura, la morfología de la intercara y las propiedades mecánicas resultantes de las capas duras evaluadas en este trabajo. Éstas corresponden a nitruro de titanio (TiN) depositado tanto por PVD como por CVD, carburo de titanio (TiC) y metal-carbono hidrogenado (W-C:H). En este caso, tal de fijar la variable sustrato como constante, el material base de las cuatro muestras fue un único acero de herramienta para trabajo en frío, cuya calidad comercial corresponde a la nomenclatura Universal.

3.1 CLASIFICACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DUROS.

Los materiales duros para la fabricación de recubrimientos pueden dividirse en tres grupos dependiendo de los enlaces químicos que predominan en ellos: metálicos, covalentes o iónicos [2]. En la tabla 3-1 se indican los materiales duros de referencia para cada una de las clases mencionadas. Cabe mencionar que el nombre “recubrimientos duros” está vinculado a su alta dureza y elevado punto de fusión, tal como se evidencia a partir de los ejemplos expuestos en la tabla 3-2.

Tabla 3 - 1 Clasificación de los materiales utilizados en la fabricación de recubrimientos duros [2].

Materiales duros – Tipo de enlace predominante		
Metálico	Covalente	Iónico
Boruros, carburos y nitruros de metales de transición.	Boruros, carburos y nitruros de Al, Si y/o B. Diamante.	Oxidos de Al, Zr, Ti y/o Be.

En términos generales, los materiales duros iónicos poseen los módulos de elasticidad más bajos, mientras que los recubrimientos de mayor dureza se pueden obtener con materiales que poseen enlaces mayoritariamente covalentes. En cuanto a los coeficientes de expansión térmica, las capas iónicas y metálicas son las que presentan los valores más elevados. Considerando estas tendencias, el diseño de capas que cumplan simultáneamente con características tales como buena adherencia, alta dureza, elevada tenacidad y que sean inertes con el medio que les rodea es prácticamente inviable. En este contexto, incrementar la dureza y la resistencia del recubrimiento conlleva a la disminución de su tenacidad y adherencia. Por esta razón es necesario contar con ensayos a escala de laboratorio que ayuden a elegir la mejor combinación en función de las sollicitaciones a las que será expuesto el sistema.

Tabla 3 - 2 Propiedades de los materiales duros, según la clasificación dada en la Tabla 3-1 [2].

Materiales duros metálicos					
Fase	Densidad (g/cm ³)	Punto de fusión (°C)	Dureza (HV)	Módulo de Young (GPa)	Coeficiente de expansión térmica (10 ⁶ K ⁻¹)
TiB ₂	4,50	3225	3000	560	7,8
TiC	4,93	3067	2800	470	8,0-8,6
TiN	5,40	2950	2100	590	9,4
ZrB ₂	6,11	3245	2300	540	5,9
ZrN	7,32	2982	1600	510	7,2
CrN	6,12	1050	1100	400	2,3
WC	15,72	2776	2350	720	3,8-3,9
Materiales duros covalentes					
Fase	Densidad (g/cm ³)	Punto de fusión (°C)	Dureza (HV)	Módulo de Young (GPa)	Coeficiente de expansión térmica (10 ⁶ K ⁻¹)
B ₄ C	2,52	2450	~4000	441	5,6
BN	3,48	2730	~5000	660	--
C _(diamante)	3,52	3800	~8000	910	1,0
SiC	3,22	2760	2600	480	5,3
AlN	3,26	2250	1230	350	5,7
Materiales duros iónicos					
Fase	Densidad (g/cm ³)	Punto de fusión (°C)	Dureza (HV)	Módulo de Young (GPa)	Coeficiente de expansión térmica (10 ⁶ K ⁻¹)
Al ₂ O ₃	3,98	2047	2100	400	8,4
TiO ₂	4,25	1867	1100	205	9,0
ZrO ₂	5,76	2677	1200	190	11,0
BeO	3,03	2550	1500	390	9,0
MgO	3,77	2827	750	320	13,0

3.2 TÉCNICAS DE FABRICACIÓN DE CAPAS DURAS: DEPOSICIÓN A PARTIR DE FASE VAPOR.

La deposición a partir de fase vapor se divide principalmente en dos procesos: la deposición física (PVD por sus siglas en inglés *Physical Vapor Deposition*) y la deposición química (CVD por sus siglas en inglés *Chemical Vapor Deposition*). Los procesos básicos de PVD consisten en la evaporación o pulverización del material por algún método físico, que posteriormente se condensan sobre la superficie del sustrato para formar progresivamente una capa fina. Por otro lado, en la ruta CVD se parte de un componente volátil químicamente reactivo, que al mezclarse con otros gases produce un sólido no-volátil de naturaleza atomística que tiende a depositarse sobre la superficie del sustrato. Para comprender las técnicas de deposición a partir de fase vapor, se debe considerar que el proceso de formación de capas se divide en tres etapas fundamentales [3]:

1. *La generación de la especie* en fase vapor a partir de la evaporación, la pulverización o por precursores en estado gaseoso del material a depositar. Algunas de las principales técnicas empleadas por la industria en esta etapa se describen más adelante en esta misma sección.
2. *El transporte de la especie* desde la fuente hasta la superficie a recubrir, fenómeno que puede ocurrir sin choques entre los átomos y moléculas (condiciones de línea de visión), o bien, con colisiones promovidas por las presiones del material en fase vapor. Durante el transporte algunas de las especies pueden ser ionizadas creando un plasma.
3. *El crecimiento de la capa* sobre el sustrato, proceso que implica estados tanto de nucleación como de crecimiento en sí. Dichos fenómenos se describen detalladamente en la sección 3.3. Adicionalmente, si durante esta etapa se realiza un bombardeo de la capa con especies iónicas, a medida que ella va creciendo se pueden inducir cambios en la microestructura, la composición o el estado de tensiones residuales.

El grado de control independiente sobre estas etapas determina la versatilidad o flexibilidad del proceso de deposición. Por ejemplo, los tres pasos pueden ser manipulados de forma aislada en el caso de PVD, lo que le proporciona mayor flexibilidad para controlar la estructura, la composición o la velocidad de deposición. En contraparte, en CVD las tres etapas ocurren simultáneamente sobre la superficie del sustrato, impidiendo así el posible control independiente de cada una de ellas. Por lo tanto, la microestructura y las propiedades están condicionadas a la

selección inicial de los parámetros del proceso. A modo de resumen, los principales factores que distinguen el proceso de deposición PVD del CVD son [4]:

- La dependencia de un cátodo o blanco de material a depositar, ya sea en estado líquido o sólido, a diferencia del requerimiento de precursores en estado gaseoso que tiene la deposición química.
- El uso de mecanismos físicos (evaporación o impacto por colisión de iones) para inducir el estado gaseoso en los átomos del blanco.
- El requerimiento de una atmósfera con presión reducida a través de la cual las especies en estado gaseoso son transportadas.
- La ausencia general de reacciones químicas en la fase vapor y sobre la superficie del sustrato. Sin embargo, este último punto ha sufrido modificaciones en los últimos años a raíz de la incorporación de procesos híbridos en la industria, para generar nuevas configuraciones de capas finas. Algunos ejemplos de estas técnicas se exponen en la tabla 3-3.

Tabla 3 - 3 Principales técnicas de deposición a partir de fase vapor.

Tipo de proceso de deposición	Técnicas	
	Básico	Híbrido
PVD	Evaporación térmica (por resistencia, inducción, arco catódico, haz de electrones o mediante laser). Pulverización por bombardeo con iones (<i>Sputtering</i>).	Evaporación por haz de electrones con un bombardeo iónico constante sobre la capa durante su deposición (<i>Ion Plating</i>). Evaporación por arco catódico reactivo (<i>Cathodic Arc Reactive</i>). Pulverización catódica reactiva (<i>Reactive Magnetron Sputtering</i>).
CVD	Térmico (precursores en estado gaseoso).	CVD asistido por plasma (PECVD <i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>).

3.2.1 Deposición física a partir de fase vapor (PVD).

Tal como se ha mencionado previamente, el proceso PVD cuenta con un amplio conjunto de técnicas que tienen en común el empleo de medios físicos para obtener el material que formará la capa a partir de la fase vapor. Dichos procesos básicos son la evaporación térmica y la pulverización por bombardeo con iones energéticos, este último también conocido por *sputtering*. Generalmente, ellos parten de un material sólido de alta pureza (por ejemplo metales tales como titanio, cromo y aluminio) que se denomina blanco o cátodo. Sin embargo, el PVD también cuenta con procesos de naturaleza híbrida (ver tabla 3-3) que permiten introducir un gas reactivo para formar un compuesto con el vapor metálico. Este compuesto se deposita entonces sobre la superficie de útiles o componentes formando un recubrimiento fino y altamente adherente. Los sistemas recubiertos obtenidos por PVD sobre aceros de herramienta usualmente no requieren de un tratamiento térmico suplementario, porque la temperatura de trabajo oscila en el rango de 400 a 600 °C. La deposición se realiza en cámaras de alto vacío y se pueden obtener capas finas (10 μm) o muy finas ($<1 \mu\text{m}$) de composición controlada. Para obtener un espesor de capa uniforme, las piezas a recubrir giran a una velocidad constante alrededor de varios ejes.

En términos genéricos, el proceso de *evaporación térmica* consiste en activar térmicamente los átomos del cátodo (en estado líquido o sólido) hasta conseguir su fusión o sublimación. La transferencia controlada de los átomos ocurre desde el blanco hasta la superficie del sustrato, ubicado a una distancia específica, donde la formación y el crecimiento de la capa ocurre a nivel atómico. Por otro lado, el proceso de *pulverización* consiste en arrancar átomos de la superficie del cátodo mediante la colisión de iones positivos que generan un intercambio de momento entre los iones y los átomos del cátodo. A continuación se presenta la descripción teórica de las técnicas utilizadas para depositar los recubrimientos evaluados en este trabajo.

Evaporación por arco catódico reactivo.

Una de las técnicas más empleadas en la industria debido a su versatilidad y su elevada velocidad de deposición es la evaporación por arco catódico. Ésta consiste en establecer una descarga eléctrica en forma de arco entre el blanco del material a evaporar (cátodo) y un electrodo que hace las funciones de ánodo (figura 3-2). Para iniciar la descarga, un electrodo auxiliar se aproxima mecánicamente al cátodo y se alimenta mediante un pulso de voltaje (30 V - 100 A). Con ello se forma un punto luminoso, de diámetro entre 10^{-8} y 10^{-4} m, sobre la

superficie del cátodo, que transmite una corriente extremadamente elevada ($\sim 10^8$ a 10^{12} A/m²) [4]. Esto ocasiona la erosión del cátodo por sublimación o evaporación, así como la proyección de sólidos o partículas líquidas (figura 3-2a). Es el vapor en forma de iones multivalentes que permite la formación de un arco en vacío. Posteriormente, los iones metálicos se combinan con un gas reactivo que se introduce en la cámara y el producto se condensa sobre la superficie de los útiles o componentes a recubrir. Adicionalmente, existen dispositivos de arco catódico que cuentan con calentadores radiales, electrodos adicionales (AEGD - *Enhanced Glow Discharge*) para limpiar la superficie del sustrato o realizar tratamientos termoquímicos por plasma (por ejemplo nitruración) previos a la deposición del recubrimiento, un obturador movable frente al cátodo, y sistemas magnéticos para estimular el movimiento del arco o modificar el plasma, así como sistemas especiales para calentar el sustrato por colisión de electrones [5].

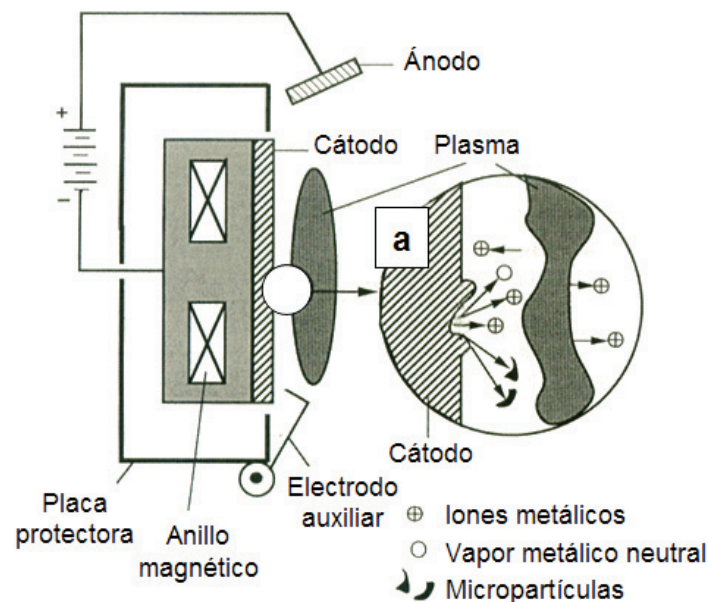


Figura 3 - 2 Esquema de un sistema de deposición por arco catódico, mostrando el proceso de erosión del cátodo en el detalle (a) [4].

Existen dos tipos de sistemas de arco catódico: pulsado y continuo. En el primero, el arco se inicia y se extingue repetidamente mediante un condensador que proporciona la energía. Los sistemas pulsados permiten la refrigeración del cátodo entre pulsos, pero esto tiende a disminuir la velocidad de deposición. La principal ventaja del arco eléctrico pulsado consiste en la formación de un plasma donde el material evaporado se ioniza casi por completo. El hecho de tener el material en estado ionizado facilita su direccionamiento hacia el sustrato, al cual comúnmente se le aplica un voltaje negativo para aumentar la energía con la que inciden los iones en la superficie a recubrir, siendo habitualmente entre 10 y 100 eV. Esto favorece la densidad y las propiedades mecánicas de la capa.

En el sistema de arco catódico continuo, el movimiento de los pulsos de descarga es aleatorio sobre la superficie del cátodo a una velocidad de unos 100 m/s. Para controlar este movimiento y que la descarga se distribuya uniformemente sobre la superficie del cátodo, se utilizan campos magnéticos débiles que producen un arco confinado. De esta manera, el desgaste del cátodo se produce homogéneamente en toda su superficie, optimizando al máximo su uso. La principal desventaja del arco confinado es la formación de micropartículas que afectan la calidad del recubrimiento, debido a que conllevan bajas adherencias [6,7]. Estas micropartículas (o microgotas) se forman a partir de la ablación de partículas del cátodo a causa de un choque térmico o por efectos hidrodinámicos inducidos por la presión del plasma (figura 3-3). En este contexto, existen métodos para reducir su deposición en la superficie del sustrato tales como el uso de filtros que capturan las partículas expedidas del cátodo, siendo esto posible debido a que ellas son emitidas mayoritariamente a bajos ángulos (entre 0° y 30°). Adicionalmente, el número de microgotas expulsadas puede disminuir mediante la reducción de la corriente, el ajuste en la presión del gas reactivo ó incrementando la velocidad de movimiento del punto de descarga utilizando campos magnéticos [4,5].

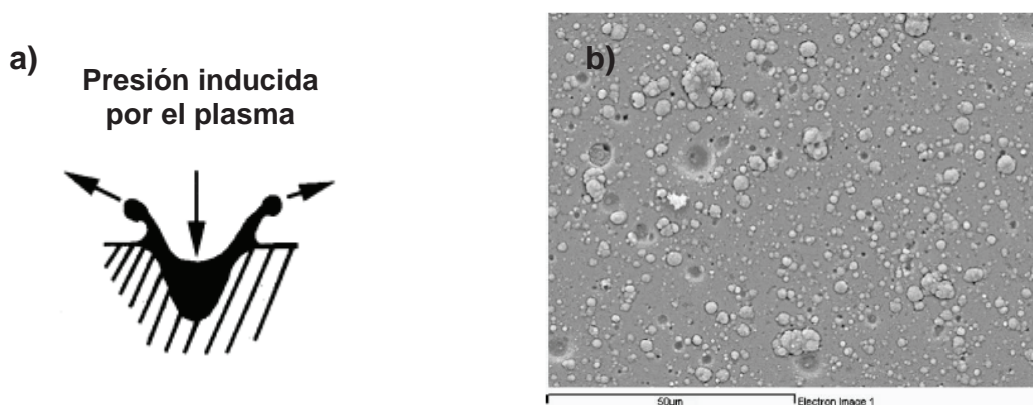


Figura 3 - 3 a) Expulsión de micropartículas líquidas a partir de la presión inducida por el plasma en el punto de evaporación del cátodo [6]. b) Superficie de un recubrimiento de TiN con micropartículas [7].

Pulverización catódica (Magnetron Sputtering).

La pulverización consiste en hacer incidir iones positivos sobre la superficie del cátodo, que al colisionar arrancan átomos del material a depositar [8]. Para atraer los iones hacia la superficie del cátodo con suficiente energía para producir la pulverización, se aplica un voltaje negativo que típicamente se sitúa en los -300 V o magnitudes superiores. Cuando un ión positivo choca contra los átomos de la superficie de un sólido se produce una transferencia de energía. Si la energía transferida al átomo del cátodo es superior a la del enlace del mismo, se promueve el desplazamiento de átomos primarios que, a su vez, pueden chocar con otros átomos y distribuir

su energía por medio de cascadas de colisiones. Un átomo es arrancado si la energía normal a la superficie que se transfiere es tres veces superior a la energía de enlace superficial o aproximadamente igual a la energía de sublimación. Estos átomos arrancados son transportados hacia el sustrato a recubrir a través de una región de baja presión. Puesto que estos átomos pulverizados en fase vapor se encuentran fuera del equilibrio termodinámico, tienden a condensar a estado sólido en el momento en el que entran en contacto con cualquier superficie, formando así una capa fina.

Además de la pulverización, ocurren otros fenómenos cuando la superficie del cátodo es golpeada por un haz de iones. Entre ellos cabe destacar la emisión de electrones secundarios. Este efecto es muy importante en la técnica de *magnetron sputtering*, ya que estos electrones secundarios van a posibilitar el mantenimiento de la descarga luminiscente que produce la pulverización de la superficie.

El dispositivo para producir la pulverización catódica se conoce como *magnetron*, debido a los imanes que utiliza para optimizar la ionización del gas y del material arrancado. El sistema consiste en una lámina del material a pulverizar tras el cual se sitúan unos imanes con polaridad alterna (figura 3-4). Así, al aplicar un potencial negativo al cátodo, los iones de argón introducidos en la cámara son atraídos hacia la superficie del blanco, chocando con ella y produciendo por un lado arranque del material, y por el otro, la emisión de electrones secundarios. Estos electrones secundarios quedan atrapados en el campo magnético producido por los imanes, dotándoles de un recorrido mayor y dando lugar a un mayor número de colisiones con los átomos del gas, induciendo así una mayor ionización para mantener el plasma.

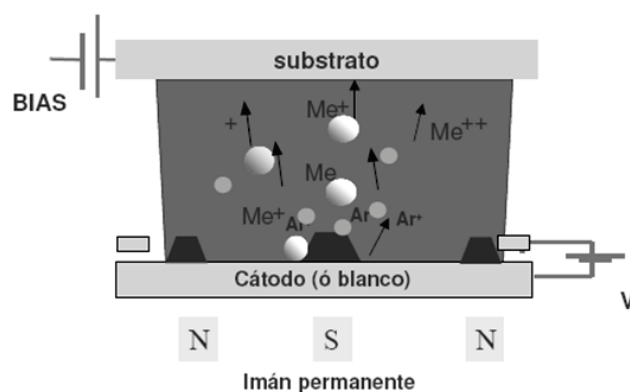


Figura 3 - 4 Esquema de un sistema de pulverización catódica (*magnetron*) [9].

Existen diferentes configuraciones de dispositivos para la deposición por pulverización catódica. Ellos se clasifican de acuerdo a las características geométricas del cátodo (plano, cilíndrico o cono toroidal) o por la ubicación y potencia de los imanes (*magnetron* balanceado o desbalanceado) [3]. La selección geométrica del cátodo depende de las características de la pieza a recubrir. Por ejemplo, el cátodo cilíndrico se ha empleado para depositar recubrimientos de carbono tipo diamante sobre cuchillas para rasurar [4]. En cuanto a la ubicación y potencia de los imanes, el *magnetron* balanceado consiste en colocar los imanes con los polos alternos en forma paralela para producir unas líneas de campo cerrado alrededor del sustrato. De esta forma se evita la fuga de electrones hacia las paredes de la cámara, produciendo una densidad de corriente más elevada y dando como resultado recubrimientos más densos, duros y mejor adheridos al sustrato. La desventaja es que el plasma queda confinado a una región muy próxima al cátodo. Por el contrario, los magnetrones desbalanceados utilizan imanes más potentes en las partes exteriores del cátodo, lo que hace que el plasma se expanda lejos de su superficie y en dirección al sustrato a recubrir. Esto produce un plasma secundario en la zona cercana al sustrato, de forma que al aplicarle un potencial negativo se induce un bombardeo del sustrato por parte de los iones del plasma, una vez éstos son atraídos hacia su superficie. Regulando este bombardeo, se controlan también las características del recubrimiento.

Con la pulverización catódica el espesor del recubrimiento puede ser fácilmente controlado, fijando los parámetros de deposición o simplemente ajustando el tiempo de deposición. Otra característica importante de los recubrimientos generados por esta técnica es que la composición de la capa es similar a la del cátodo. Esto aún cuando los componentes de la aleación del cátodo cuentan con distinto rendimiento de pulverización, es decir, diferente número de átomos expulsados por ión incidente. Como la pulverización es un fenómeno superficial, al vaporizarse una especie de manera preferente la superficie se enriquece en las restantes, lo que compensa las distintas velocidades de pulverización de manera que se alcanza un equilibrio.

A pesar de todas las ventajas que representa la técnica de pulverización catódica, se debe señalar que: a) genera un mayor coste de producción con respecto a las técnicas de evaporación; b) la velocidad de deposición es inferior; y c) la adherencia del recubrimiento obtenido tiende a ser inferior a la obtenida por arco catódico. Sin embargo, en referencia este último aspecto, se debe destacar que ya existen nuevas tecnologías que tienden a mejorar significativamente la adherencia de estas capas, siendo el HIPIMS (*High Power Impulse Magnetron Sputtering*) el ejemplo más relevante a nivel industrial.

3.2.2 Deposición química a partir de fase vapor (CVD).

La deposición química a partir de fase vapor (CVD) es un proceso muy versátil usado en la producción de recubrimientos, polvo, fibras y componentes monolíticos [10]. Con él, es posible producir casi cualquier material metálico y no metálico. Esta tecnología es un factor esencial en la manufactura de herramientas de corte y conformado, semiconductores y otros dispositivos electrónicos, así como en diversas aplicaciones ópticas.

Los recubrimientos por CVD parten de un compuesto (precursor) gaseoso o fácilmente evaporable del metal a obtener o inducir en la capa. Los halogenuros y muy especialmente los cloruros son los compuestos industriales más empleados (TiCl_4 , AlCl_3 , BCl_3 , etc.). El compuesto gaseoso reacciona a temperaturas cercanas a 1000°C con un reductor, también en estado gaseoso (hidrógeno), para obtener iones metálicos. Los iones obtenidos *in situ* reaccionan a su vez con gases reactivos como nitrógeno, metano o mezclas de ambos, formando el compuesto deseado. Este compuesto condensa sobre la superficie del sustrato, difundiendo en él debido a la alta temperatura. Esta difusión crea una zona intermedia en la que no se aprecia donde acaba el recubrimiento y comienza el sustrato, aumentando así la adherencia entre ambos.

Transcurrido el tiempo necesario para conseguir el espesor de la capa deseada, las piezas se enfrían en el reactor hasta una temperatura de descarga. Posteriormente, y en condiciones de vacío para evitar oxidación de los compuestos formados, se procede al temple y revenido si el sustrato es un acero. Los compuestos obtenidos convencionalmente por CVD son TiC , TiCN y TiN , así como SiC , Al_2O_3 y BC , entre otros. En el campo del conformado, las combinaciones multicapa de base titanio son las más utilizadas.

El proceso CVD cuenta con diversas ventajas. Una de ellas es que no está delimitado a depositar la capa dentro de la línea de visión, como lo están los métodos convencionales de evaporación y pulverización por PVD, debido a que generalmente se utilizan presiones por encima del flujo molecular. Es por ello que cavidades profundas y otras configuraciones tridimensionales de gran complejidad pueden ser recubiertas con relativa facilidad. Asimismo, la velocidad de deposición es elevada y se pueden obtener recubrimientos de gran espesor, siendo en algunos casos del orden de centímetros. Adicionalmente, los dispositivos de CVD son relativamente simples, pues no requieren de alto vacío.

Sin embargo, una de las mayores desventajas de la deposición química a partir de fase vapor son las elevadas temperaturas de trabajo, ya que entonces la estabilidad térmica del sustrato puede limitar su implementación. Actualmente la investigación en el campo de los recubrimientos por CVD ha abierto distintas posibilidades para reducir las desventajas del proceso. Entre ellas se destacan: a) la obtención de capas a temperaturas bajas, cercanas a 600° C, con la introducción de generadores de plasma (PECVD); b) la producción de capas de metales y compuestos específicos mediante precursores organo-metálicos de fácil descomposición y baja generación de compuestos residuales (MOCVD); y c) la evolución de CVD a la obtención de compuestos a baja presión (LPCVD) para mejorar la uniformidad, el aspecto y las prestaciones de las capas convencionales.

A continuación, la técnica LPCVD será presentada en detalle por ser la técnica utilizada para la obtención de las capas CVD estudiadas en este trabajo doctoral.

CVD a baja presión (LPCVD).

De las técnicas antes mencionadas, la que industrialmente se está imponiendo, por su capacidad de producción, coste de los precursores y reproducibilidad de los compuestos obtenidos, es la técnica de CVD a baja presión. LPCVD trabaja en un rango de presiones de 250 a 400 mbar, valor que depende de los compuestos a obtener. Para compensar la baja presión, la concentración de los gases reactivos que entran en la cámara debe ser enriquecida para mantener una velocidad de deposición alta. De hecho, cuando se normaliza a la misma presión parcial de reactivos, la velocidad de crecimiento del recubrimiento por LPCVD podría superar al proceso convencional de CVD realizado a presión atmosférica. En este sentido, las bajas presiones tienden a mejorar el flujo de masa de los gases reactivos y los productos a través de una capa límite entre la corriente laminar de gas y el sustrato. Este efecto de la transferencia de masa puede ser estimado semicuantitativamente, considerando que el flujo de masa es directamente proporcional a la relación entre el coeficiente de difusión del gas en el sustrato y el espesor de la capa de gas retenido en la superficie del sustrato: D_{g-s}/δ_g , donde el coeficiente de difusión es inversamente proporcional a la presión, por lo que D_{g-s} es aproximadamente 1000 veces mayor en el proceso de LPCVD [4]. En la figura 3-5 se presenta un esquema de un dispositivo de deposición por CVD a baja presión [11].

De esta forma, generalmente se consiguen deposiciones a altas velocidades obteniendo capas uniformes, incluso en regiones anguladas y cantos, así como en zonas estrechas y geométricamente desfavorecidas. De igual manera, mediante este proceso también se obtienen recubrimientos con mayor control sobre la estequiometría y una reducción en la densidad de partículas. El ahorro de los precursores, debido a la baja presión de trabajo, genera poca cantidad de compuestos residuales a tratar. Las presiones de trabajo y la facilidad en el cambio de los gases reactivos ofrecen la posibilidad de obtener recubrimientos simples y multicapas, manteniendo la rugosidad inicial de la pieza.

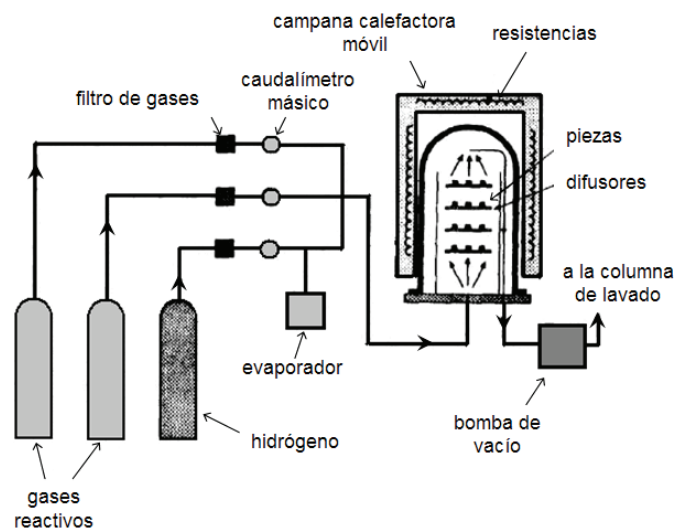


Figura 3 - 5 Esquema del dispositivo de CVD a baja presión de Tratamientos Térmicos Carrera (TTC) [11].

3.3 ETAPAS DE LA DEPOSICIÓN DE RECUBRIMIENTOS: NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO.

Pocos parámetros son tan determinantes en las propiedades finales del recubrimiento como lo es la microestructura. En este sentido, el diseño de recubrimientos se realiza en términos del tamaño de grano, la morfología y la cristalinidad con el fin de satisfacer las propiedades necesarias para la aplicación final [12]. Es por ello que resulta necesario conocer el proceso que da origen a la microestructura final de la capa, siendo la nucleación y el crecimiento de fases las etapas determinantes para dicho parámetro. Estos procesos involucran fenómenos de adsorción, difusión, enlaces químicos y otros procesos atómicos que ocurren a nivel superficial en un material en estado sólido. En esta sección se describen los principales mecanismos físicos involucrados en las fases de nucleación y crecimiento de capas finas.

El concepto de núcleos que crecen y coalescen para la formación de recubrimientos ha sido ampliamente documentado desde los años sesenta [13-16], y para ello se han utilizado diferentes técnicas de caracterización que van desde la microscopía electrónica de transmisión y barrido hasta la espectroscopia Auger. En términos generales, se ha establecido que el evento inicial para la formación de capas finas se denomina *nucleación*, y consiste en la condensación de un número determinado de átomos o moléculas que se depositan permanentemente en la superficie del sustrato tras ser sometido a una saturación de vapor. Posteriormente, la densidad de estos aglomerados aislados incrementa con el tiempo hasta un nivel máximo de saturación, donde tiende a disminuir, debido a un fenómeno de *coalescencia* entre los núcleos, para finalmente dar origen a la microestructura final de la capa. En este sentido, no existe un límite claramente definido entre el fin de la nucleación y el inicio de la fase de crecimiento. Por ello, existen modelos termodinámicos y cinéticos para intentar describir dichos fenómenos en términos micro- y macroscópicos.

Dentro de la descripción “macroscópica” de la formación de capas finas se pueden identificar tres modelos generales basados en la teoría clásica de la nucleación: (1) crecimiento por islas (Volmer-Weber), (2) crecimiento por capas (Frank-Van der Marwe), y (3) crecimiento por la combinación de capas e islas (Stranski-Krastanov) [4,14]. Estos modelos asumen la proyección de átomos o moléculas en fase vapor que se condensan sobre la superficie de un sustrato para formar núcleos semi-esféricos, conllevando a la creación de tensiones superficiales en las intercaras núcleo-vapor, sustrato-vapor y núcleo-sustrato. Así, el modelo con el cual se

desarrollan las capas finas depende del ángulo de contacto existente entre la fase que nuclea y la superficie del material base. De esta forma, el crecimiento según el modelo Volmer-Weber ocurre cuando los átomos forman enlaces más fuertes entre ellos que con el sustrato, hecho que promueve la generación de islas tridimensionales (figura 3-6a). En este caso, la tensión superficial del núcleo excede a la del sustrato, generando un ángulo de contacto mayor a cero. Recubrimientos metálicos y semiconductores depositados en superficies de óxidos tienden a seguir este modelo de crecimiento por islas.

Un fenómeno opuesto al antes descrito es el que propone el modelo Frank-Van der Marwe, donde la nucleación estable y el crecimiento preferencial ocurre en dos dimensiones, generando planos atómicos o moleculares sobre la superficie del sustrato (figura 3-6b). Dicho proceso se atribuye a que la energía superficial del núcleo es considerablemente menor que la del material base, promoviendo que el aglomerado de átomos moje la superficie, es decir, ángulos de contacto cercanos a cero. Una característica de este modelo es que la primera monocapa es posteriormente cubierta por una segunda con enlaces atómicos menos fuertes. Con crecimientos sucesivos, la energía de enlace tiende a disminuir continuamente hasta alcanzar un valor equivalente al de un cristal sólido homogéneo. El crecimiento de capas semiconductoras monocristalinas son el ejemplo más representativo del modelo Frank-Van der Marwe.

Finalmente, el modelo Stranski-Krastanov (S-K) es la combinación entre el crecimiento por capas e islas, es decir, existe un proceso de transición que inicia con la formación de una o más monocapas y termina con la generación de aglomerados tridimensionales (figura 3-6c). El fenómeno que promueve este comportamiento no es del todo conocido, y actualmente se atribuye a la disminución de la energía de enlace entre el sustrato y el material a depositar, como consecuencia de desajustes en las distancias interatómicas dentro de las estructuras cristalinas. El crecimiento en el modo S-K es el más común y ha sido observado en sistemas metal-metal y metal-semiconductor.

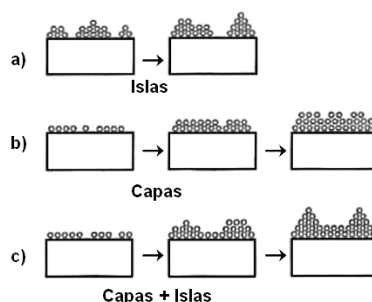


Figura 3 - 6 Modos básicos de crecimiento de capas finas [4].

Modelos más específicos describen los micromecanismos de transferencia de masa que dan lugar al fenómeno de coalescencia entre islas. El crecimiento de estos núcleos generalmente se caracteriza por: a) adquirir una forma redondeada cuando la orientación cristalina es bien definida; y b) asumir la orientación cristalina de la isla más grande al coalescer dos núcleos con diferentes orientaciones. Los principales modelos asociados a dichos mecanismos de transferencia de masa son el de Ostwald, el de sinterización y el de la migración de aglomerados. El primero consiste en la transferencia de átomos de las islas más pequeñas a las de mayor tamaño. La característica principal del modelo de Ostwald es que no se requiere que ambos núcleos estén en contacto para su coalescencia, debido a que las islas más pequeñas tienden a liberar átomos por su elevada concentración atómica (figura 3-7a). Por el contrario, el sinterizado es un mecanismo de transferencia de masa que requiere que las islas estén en contacto para generar un cuello de unión, el cual sucesivamente va incrementando en tamaño conforme los átomos se transportan a esa región (figura 3-7b). El último mecanismo de coalescencia consiste en la migración de aglomerados a lo largo de la superficie del sustrato, como resultado de las colisiones existentes entre las islas durante el proceso de deposición (figura 3-7c).

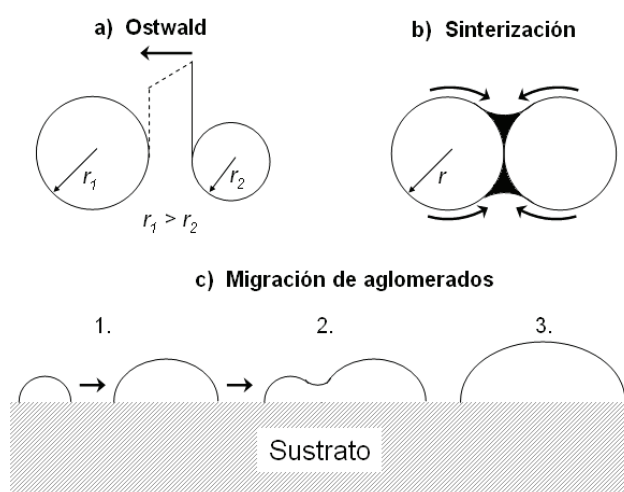


Figura 3 - 7 Mecanismos de transferencia de masa [4].

Después del proceso de nucleación, la estructura granular del recubrimiento dependerá del comportamiento de los átomos que al llegar a la superficie del sustrato deben integrarse a la capa en la fase de crecimiento. Así, los átomos se incorporan a la capa de acuerdo a alguno de los cuatro mecanismos básicos siguientes: sombreado (*shadowing*), difusión superficial, difusión en el sustrato y la desorción (emisión de átomos previamente absorbidos por la superficie del sustrato). El primero es un fenómeno que surge de la restricción geométrica impuesta por la rugosidad del sustrato y de la capa en crecimiento; mientras que los tres últimos mecanismos

pueden ser cuantificados a partir de la energía de activación necesaria para la difusión o la evaporación del recubrimiento, y cuyos valores están directamente relacionados con la temperatura de fusión. Por lo tanto, la temperatura homóloga de deposición (que se define como la relación entre la temperatura superficial del sustrato y la temperatura de fusión del recubrimiento, T_s/T_M) permite establecer una descripción morfológica de la estructura de la capa fina y que ha sido universalmente representada en diagramas de estructura-zona (SZD por las siglas en inglés de *Structure-Zone Diagrams*). Asimismo, cuando el proceso se realiza por bombardeo de haz de iones (*sputtering*) se introduce la variable presión del gas inerte.

El diagrama SZD propuesto por Thornton para recubrimientos depositados por bombardeo de haz de iones describe cuatro zonas (1,T,2,3) [17]. La estructura de la zona 1, usualmente amorfa o nanocristalina, se caracteriza por la presencia de columnas semejantes a conos invertidos con superficie semiesférica y con separaciones nanométricas entre los bordes de grano (figura 3-8a). Algunos recubrimientos llegan a adquirir la apariencia de lo que se conoce en la literatura como estructura tipo “coliflor” (*coliflower-type*). La morfología columnar cónica surge a partir del mecanismo de *shadowing*. Por otro lado, en la zona 2 existe un fenómeno de difusión superficial controlada que da como resultado una estructura columnar con bordes de grano más densificados, es decir, disminuye considerablemente el vacío observado entre los granos elongados (figura 3-8b). La dureza de las capas finas en estas primeras regiones tiende a ser alta. Conforme aumenta el valor del cociente T_s/T_M , se genera un proceso difusivo en los bordes de grano y hacia el interior del sustrato, lo que conlleva a la recrystalización y pérdida de dureza en la capa. En el diagrama de la figura 3-8c se esquematiza esta región como la zona 3, donde los granos aumentan en dimensión y son equiaxiales. Finalmente, la zona T consiste en una matriz densificada de granos fibrosos pobremente definidos y con una elevada densidad de dislocaciones. Ésta se considera una región de transición entre las zonas 1 y 2 (figura 3-8b).

En cuanto a la presión del gas inerte, ella es una variable que afecta la microestructura de la capa a través de diversos mecanismos indirectos. Por ejemplo, cuando se incrementa la presión hasta equiparar la distancia entre sustrato-fuente y el camino libre medio de las colisiones elásticas entre los átomos del blanco (cátodo) y los del gas inerte, entonces la componente oblicua del flujo de deposición se incrementa porque el gas se dispersa. Esto conlleva a una estructura columnar típica de la zona 1 pero con mayor separación entre los bordes de grano.

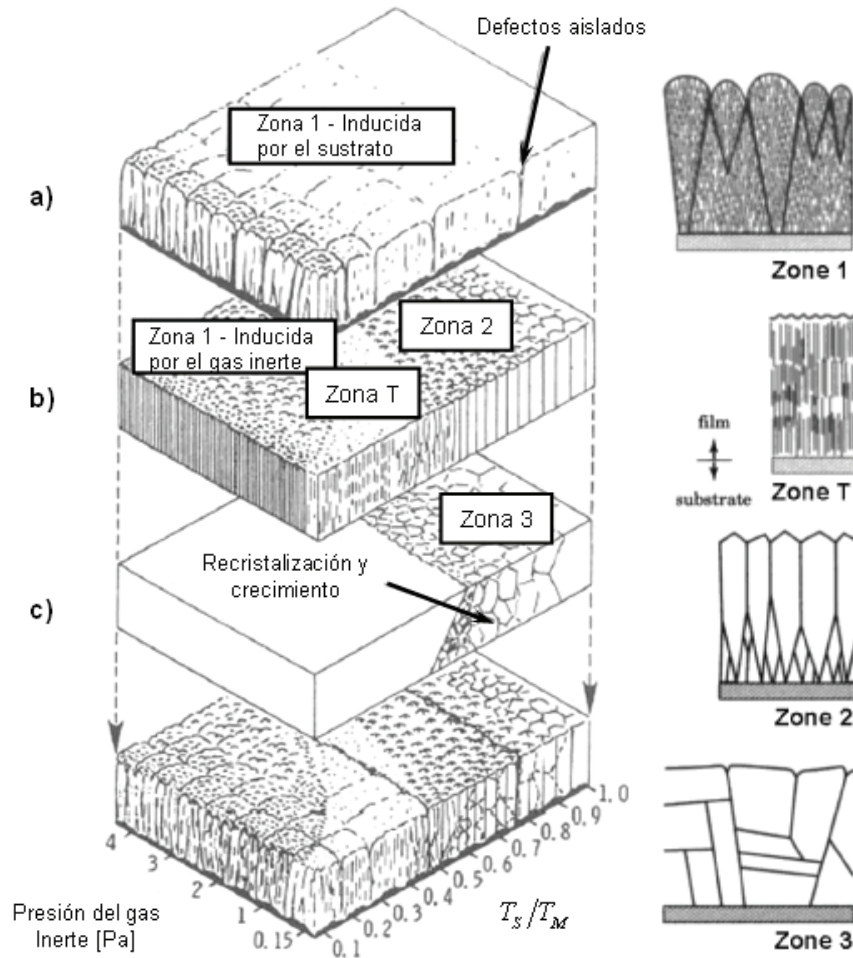


Figura 3 - 8 Representación esquemática de los diagramas estructura-zona propuestos por Thornton [17], los cuales están asociados a los procesos básicos de condensación: a) sombreado, b) difusión superficial y c) difusión.

A lo largo de este apartado se ha descrito la teoría básica relacionada con el proceso de nucleación (micro- y macroscópica) y el crecimiento de capas finas. Con ello, se pretende vincular la influencia que ejerce la técnica y los parámetros de deposición en la configuración microestructural y la morfología de los granos. Es decir, describir cómo el carácter columnar de un recubrimiento, con composición y espesor semejante, puede ser modificado cuando se recurre a una técnica de deposición diferente (ver sección 3.6). Por esta razón, en esta tesis doctoral se seleccionaron recubrimientos duros con la misma composición pero diferente técnica de deposición, así como capas con la composición química distinta pero con una naturaleza microestructural semejante. El vínculo común a todos los recubrimientos duros evaluados es la aplicación para el cual fueron diseñados: utillajes de conformado en frío. En el siguiente apartado se describe el estado del arte para las diferentes capas finas evaluadas en este trabajo.

3.4 RECUBRIMIENTOS DUROS A EVALUAR: ESTADO DEL ARTE.

Para este estudio se han seleccionado recubrimientos clasificados como materiales duros metálicos (ver tabla 3-2). Estos se caracterizan por formar intercaras coherentes o semi-coherentes con sustratos metálicos. Ello genera intercaras con baja energía acumulada, favoreciendo la adherencia del recubrimiento al material base. A continuación se presentan algunas de las características principales de las capas finas evaluadas en este trabajo.

3.4.1 Nitruro de titanio (TiN).

Desde mediados de los años sesenta el nitruro de titanio (TiN) ha sido utilizado, tradicionalmente, como recubrimiento en herramientas de corte por arranque de viruta. En este sector, el TiN se ha destacado por un incremento significativo en el tiempo de vida de las piezas, en algunos casos específicos hasta en diez veces, que compensa con creces el coste de su implementación, del orden del 20 al 30% del precio base de la herramienta [18]. Posteriormente, en los años ochenta este recubrimiento generó gran interés en la industria automotriz por sus excelentes resultados en piezas de engranaje y cojinetes de bolas. Su aplicación más reciente en dicho sector son las herramientas de conformado, dadas sus buenas propiedades mecánicas y térmicas como alta dureza, excelente adherencia al sustrato, elevada resistencia a la corrosión y buena estabilidad a altas temperaturas de trabajo. Algunas de las propiedades del TiN se presentan en la tabla 3-2.

El TiN se puede depositar en fase vapor por diversas técnicas, tanto de CVD como de PVD, y posee una estructura cúbica [10]. En el primer caso, la reacción que conlleva la formación del TiN es entre tetracloruro de titanio, nitrógeno e hidrógeno: $2\text{TiCl}_4 + \text{N}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow 2\text{TiN} + 8\text{HCl}$. Dicha reacción se genera típicamente en un rango de temperaturas elevadas, entre 850 y 1100° C, siendo ésta la principal desventaja vinculada a la técnica de CVD. En este sentido, su aplicación en herramientas de acero está limitada a las tolerancias dimensionales, porque requieren de tratamientos posteriores (temple y revenido) donde las piezas son propensas a sufrir distorsiones dimensionales (generalmente comprendidas entre 0,1- 0,2 mm). Sin embargo, su principal ventaja es la buena adherencia atribuida a una zona de difusión en el sustrato. Los espesores de capa obtenidos mediante CVD oscilan desde 2-3 μm para herramientas de corte hasta 8-10 μm para matrices y piezas sometidas a desgaste [19]. Microscópicamente, la capa depositada químicamente se caracteriza por la presencia de granos finos en su fase inicial de crecimiento,

misimos que posteriormente evolucionan a granos alargados con una orientación preferencial en la dirección de crecimiento [20].

En contraparte, con la técnica de PVD el sustrato se introduce en una cámara de vacío y se calienta a una temperatura que oscila entre los 400 y 600° C. En este proceso, el compuesto de TiN se obtiene a partir de Ti vaporizado que reacciona con un gas ionizado de N₂. Los espesores de capa obtenidos por esta técnica son de 2 a 5 μm. El recubrimiento se caracteriza por una morfología columnar de granos alargados y finos, cuyas dimensiones son dependientes de la temperatura y la técnica de deposición.

Otro aspecto microestructural del TiN está fuertemente vinculado a la estequiometría, y ésta puede también variar de forma significativa según los parámetros de deposición. Stanislav et al. [21] indicaron que el color de las capas de TiN viene dado en función del flujo de nitrógeno y el voltaje del sustrato. El voltaje incrementa la proporción del color amarillo en la capa, propiedad que está en función de su composición. En términos generales, sea la especie TiN_x: si x=1 (TiN estequiométrico), el recubrimiento es de color oro; mientras que si x< 1, es de color plata; y finalmente, si x>1, es de color cobre.

Esta composición también afecta propiedades mecánicas como la dureza y la adherencia. Así, para un valor de x entre 0,5 y 1,11, la microdureza varía de 22 a 69 GPa, y el módulo elástico de 350 a 550 GPa. Por su parte, la adherencia depende esencialmente de las interacciones químicas y físicas entre el recubrimiento y el sustrato, los enlaces y la microestructura de la intercara. El proceso de PVD que se elija es fundamental, puesto que influye en la microestructura y la composición del recubrimiento.

3.4.2 Carburo de titanio (TiC).

El carburo de titanio posee una estructura cristalina cúbica centrada en la cara en un amplio rango de composición (TiC_{0,47} a TiC_{0,99}). El TiC cúbico es isomorfo con el TiN y TiO. Por ello, el oxígeno y el nitrógeno como impurezas, o como adición deliberada, pueden sustituir al carbono para formar soluciones sólidas binarias o ternarias [10].

El sistema de deposición más común consiste en la reacción de un cloruro metálico y un hidrocarburo: $\text{TiCl}_4 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{TiC} + 4\text{HCl}$. Esta reacción usualmente se lleva a cabo en un rango de temperaturas entre 850 y 1050° C, en una atmósfera de hidrógeno y a presiones que varían desde menos de 1 Torr hasta 1 atmósfera. Por encima de 1300° C, el carburo de titanio se deposita como un monocristal. Otras fuentes de carbono pueden ser utilizadas, tales como tolueno y propano.

De acuerdo a la tabla 3-2, el TiC es un material refractario (punto de fusión de 3067° C) de alta dureza, bajo coeficiente de fricción y buena resistencia al desgaste. Suele oxidarse por encima de los 550° C.

Las principales aplicaciones del TiC son para recubrir insertos de corte por arranque de viruta (por ejemplo operaciones de fresado y torneado), herramientas de estampado, rodamientos, boquillas de extrusión, ejes de bomba, tornillos de alimentación para la industria química, etc.

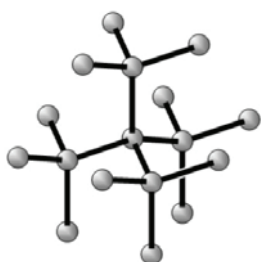
3.4.3 Carbono tipo diamante (DLC).

Los recubrimientos carbono tipo diamante (*Diamond like carbon* o DLC) son un grupo de materiales metaestables que cubren un amplio rango de composiciones y propiedades [22]. El término DLC es comúnmente aceptado para recubrimientos base carbono los cuales cuentan con propiedades mecánicas, ópticas, eléctricas y químicas similares a las del diamante. Sin embargo, a diferencia del diamante, su estructura es predominantemente amorfa. El contenido de hidrógeno determina la estructura de la capa (figura 3-9), y consiste en una mezcla de carbono con hibridación sp^3 (diamante) y sp^2 (grafito). Por esta razón, la notación DLC puede ser inapropiada, pero actualmente es utilizada como nombre comercial para referenciar a diferentes recubrimientos base carbono.

En la tabla 3-4 se presenta una comparación entre las propiedades de diferentes calidades de recubrimientos tipo DLC, usando como materiales de referencia el diamante y grafito. El más común de ellos es el carbono amorfo con aproximadamente un 40 % de hidrógeno ($a\text{-C:H}$) e hibridación sp^3 en la misma proporción. Generalmente, se asume que la inclusión de hidrógeno reduce el número de enlaces libres en la estructura del DLC, disminuyendo así la densidad de defectos por coordinación y promoviendo la formación de enlaces tetraédricos entre los átomos

de carbono. Con un contenido moderado (~30%) se puede obtener una configuración tetragonal amorfa (*ta-C:H*), cuya dureza es relativamente elevada. Sin embargo, una capa altamente hidrogenada (40-50%) tiende a disminuir su densidad y dureza, promoviendo un comportamiento polimérico aún cuando posee un alto contenido de sp^3 (*a-C:H* blando). Por otro lado, las capas no-hidrogenadas pueden subdividirse en carbono amorfo (*a-C*) con una elevada concentración de hibridación sp^2 , y en carbono amorfo tetragonal (*ta-C*) donde la hibridación sp^3 predomina hasta en un 88% [22].

Estructura del diamante



Estructura del grafito

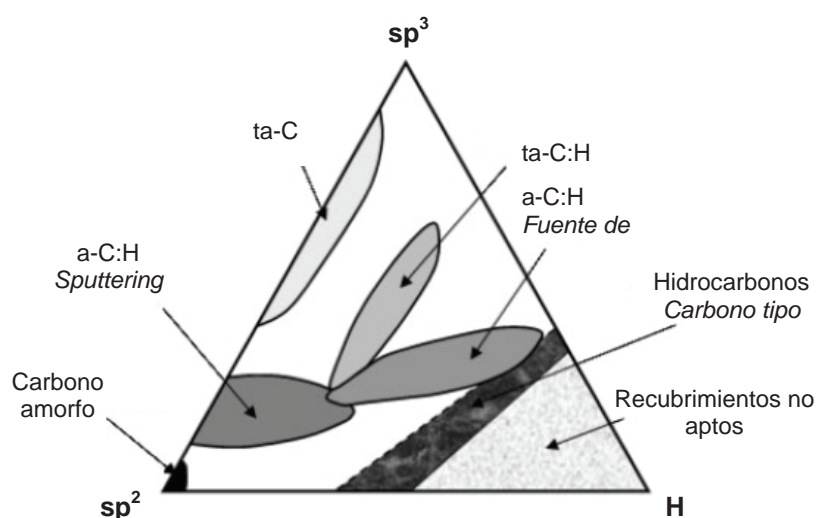
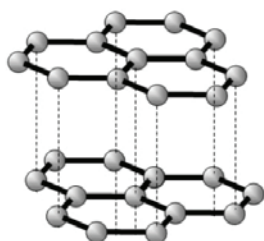


Figura 3 - 9 Estructura del diamante y grafito resultante de la hibridación de los átomos de carbono (izquierda). Diagrama de fase ternario para diferentes tipos de recubrimientos DLC en función de la hibridación sp^2 , sp^3 y contenido de hidrógeno (derecha) [22].

Los coeficientes de fricción de los recubrimientos DLC están generalmente en un rango de 0,01 a 0,5, dependiendo de la naturaleza del recubrimiento y las condiciones del ensayo de fricción. En ambientes húmedos, las capas libres de hidrógeno (*ta-C*) poseen menor coeficiente de fricción que las capas *a-C:H*. Este fenómeno se atribuye a la facilidad que posee la capa *ta-C* para la grafitización superficial, y que en la literatura se explica mediante dos mecanismos. El primero está asociado al esfuerzo cortante producto de la fricción en la zona de contacto, el cual aumenta localmente la temperatura (*flash temperature*) [23]. El segundo está vinculado a la tendencia de las moléculas de agua a intercalarse entre las láminas de grafito, facilitando así el deslizamiento entre ellas [24]. Sin embargo, el coeficiente de fricción incrementa cuando aumenta significativamente la humedad, lo cual se ha relacionado al hecho que las moléculas de

agua se condensan en las asperezas, generando un efecto de “enfriamiento localizado”, y por lo tanto anula la transformación de carbono amorfo tetraédrico a grafito.

Tabla 3 - 4 Comparación de las propiedades entre diferentes calidades de DLC, usando como materiales de referencia diamante y grafito [22].

	Cont. de sp^3 , %	Cont. de hidrogeno, %	Coef. de Poisson	Modulo de Young, GPa	Tenacidad a la fractura, $MPa\ m^{1/2}$	Esfuerzo residual, GPa	Dureza, GPa
Diamante	100	0	0,07	1144	3,4	-	100
Grafito	0	0	0,2	9-15	-	-	0,2
a-C:H (duro)	40	30-40	0,4	140-170	1,2-1,6	1-3	10-20
a-C:H (blando)	60	40-50	0,25	50	2,9-3,3	~1	<10
ta-C	80-88	0	0,12	757	-	<12	40-90
ta-C:H	70	30	0,3	300	-	8,4	≤ 50
W DLC	~50	20	0,2	100-150	1,0-2,5	0,9	13,2
Si DLC	60-84	15	-	100-175	-	1-2,5	14-25

Por su parte, las capas altamente hidrogenadas *a-C:H* exhiben coeficientes de fricción extremadamente bajos ($< 0,01$) en atmósferas inertes o de ultra alto vacío. Dicho fenómeno está asociado a que el hidrógeno posee una elevada afinidad hacia el carbono, lo que produce fuertes enlaces entre estos átomos. Ello pasiva los enlaces libres del carbono, generando una superficie químicamente inerte y reduciendo así los fallos por adhesión durante el deslizamiento [22,25]. No obstante, los coeficientes de fricción incrementan substancialmente (entre 0,1 y 0,2) en presencia de humedad. Con el fin de reducir esta sensibilidad se han incorporado átomos de metal para formar carburos nanocristalinos embebidos en una matriz amorfa de carbono hidrogenado, o bien, arquitecturas laminares donde se alternan capas nanométricas de carbono amorfo y capas metálicas o compuestos [26-28]. Metales como wolframio, titanio y cromo se añaden para disminuir la degradación de los recubrimientos tipo DLC en ambientes húmedos o secos, y se les denomina capas de metal-carbono hidrogenadas (*Me-C:H*). Adicionalmente, el dopante metálico le confiere al recubrimiento una mayor adherencia dada su tendencia a disminuir los esfuerzos compresivos característicos de una capa *a-C:H* (ver tabla 3-2).

Actualmente existe una gran diversidad en las técnicas CVD y PVD utilizadas para la deposición de recubrimientos DLC, entre las que se encuentran: la evaporación por arco catódico o por haz

de electrones, pulverización catódica reactiva, ion plating y PECVD, entre otras. Dependiendo del método, los valores de la temperatura, la presión y el voltaje suministrado al sustrato pueden ser muy variables. Tal grado de flexibilidad en los parámetros de deposición no es siempre factible para otro tipo de recubrimientos, tales como el diamante cristalino o nitruros y carburos de metales en transición, los cuales requieren valores específicos para obtener una microestructura y/o estequiometría ideal. Es por ello que teóricamente una capa tipo DLC puede ser depositada prácticamente en cualquier tipo de sustrato, pero su adherencia dependerá de la naturaleza química del material base. En este sentido, los sustratos que favorecen la formación de carburos (como Ti, W y Cr) presentan intercaras fuertemente adheridas. En consecuencia, una estrategia común para mejorar la adhesión de un recubrimiento DLC a otros sustratos metálicos o cerámicos es la incorporación de una capa inicial de uno de estos elementos formadores de carburos.

3.5 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y MECÁNICA DE LOS RECUBRIMIENTOS INVESTIGADOS.

Para evaluar la influencia de la variable recubrimiento, se eligieron capas finas de alta dureza de nitruro de titanio (TiN), depositadas tanto por PVD como por CVD, y carburo de titanio (TiC), así como un recubrimiento de bajo coeficiente de fricción de metal - carbono hidrogenado, tipo W-C:H. El sustrato utilizado en todos los casos fue el acero de herramienta para trabajo en frío Universal, material ya descrito en el capítulo anterior. La elección de este sustrato se argumenta más adelante en el Capítulo V, donde se evalúa la respuesta al contacto esférico de tres sistemas integrados por aceros de herramienta con distintas configuraciones microestructurales, pero con un mismo recubrimiento, TiN. En la figura 3-9 se presentan las muestras de acero Universal recubiertas con las cuatro calidades de recubrimientos. Los métodos de deposición y las técnicas de caracterización implementadas para evaluar la composición, la microestructura y las propiedades mecánicas para cada una de las capas depositadas se describen en esta sección.

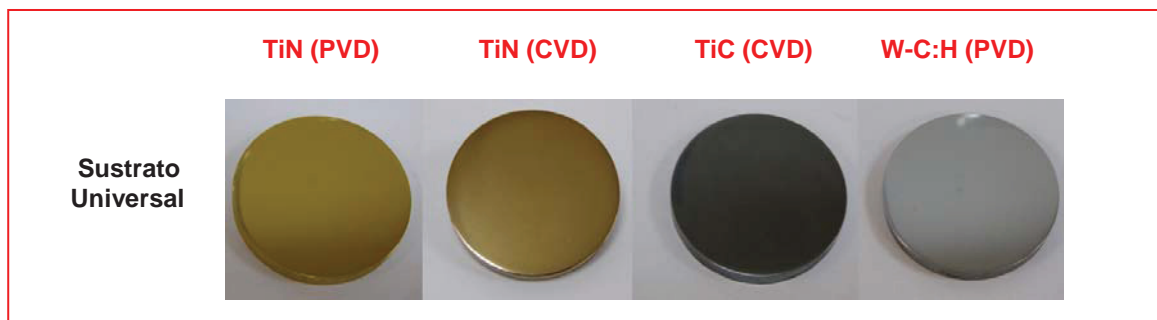


Figura 3 - 10 Muestras utilizadas para evaluar la influencia del recubrimiento para un mismo sustrato.

3.5.1 Parámetros de deposición de las capas.

Parámetros de deposición del recubrimiento de nitruro de titanio (TiN) por PVD.

El nitruro de titanio se depositó mediante un equipo de evaporación por arco catódico reactivo *METAPLAS MZR323*. Este sistema cuenta con seis evaporadores cilíndricos que trabajan a 30 V y 100 A en presencia de un campo magnético débil. Antes de ser introducidas en la cámara de tratamiento, las muestras se limpiaron en un detergente alcalino y posteriormente en un baño ultrasónico con acetona. Para la limpieza iónica se utilizó el proceso AEGD (*Arc-Enhanced Glow Discharge*) en un plasma de argón. En este proceso se producen iones de argón mediante

arco eléctrico en un cátodo de titanio apantallado, de modo que se intenta reducir la presencia de microgotas en la muestra. Se utilizó nitrógeno como gas reactivo para la formación de las capas de nitruro de titanio. La temperatura de deposición se situó en torno a 450° C. El vacío en la cámara de tratamiento fue de 10^{-6} mbar previo a la deposición, y la presión se mantuvo entre 10^{-2} y 10^{-4} mbar durante la nucleación y el crecimiento de la capa. Este proceso fue realizado en las instalaciones del Centro de Ingeniería Avanzada de Superficies de la Asociación de la Industria Navarra (AIN).

Parámetros de deposición de los recubrimientos de nitruro de titanio (TiN) y carburo de titanio (TiC) por CVD.

En cuanto a la deposición por CVD, en este caso las capas se obtuvieron mediante un proceso térmico a presión reducida (LPCVD) llevado a cabo por Tratamientos Térmicos Carreras S.A. (TTC). Previamente, los sustratos se limpiaron en una instalación de desengrase con disolventes orgánicos. El proceso de deposición de las monocapas de TiN y TiC se realizó por separado a una presión alrededor de 400 y 250 mbar, respectivamente. En ambos casos, se utilizó como precursor principal el TiCl_4 , introduciéndose en fase gas (disuelto en H_2) dentro de la campana de reacción. A modo descriptivo, los dos procesos de deposición consistieron en tres etapas cada uno. La primera fue una fase de calentamiento que se llevó a cabo en un tiempo aproximado de 4 horas para llegar a una temperatura específica en la cámara, la cual varió en función de la composición del recubrimiento. En la tabla 3-5 se especifica dicho valor para cada una de las capas depositadas por LPCVD en este estudio. La atmósfera en la fase de calentamiento fue de N_2 para el TiN, mientras que para el TiC se utilizó H_2 y Ar. En la última hora de esta etapa se introdujo el gas reactivo del TiC (el cual corresponde a CH_4), mientras que en la cámara para la deposición de TiN se suministró el gas reductor y el inerte. Cuando se alcanzó el nivel de temperatura descrito en la tabla 3-5, se dio entrada al gas precursor de Ti para generar la reacción. En esta etapa el tiempo de permanencia fue de 150 y 180 min para obtener las capas de TiN y TiC, respectivamente. Finalizada la etapa de reacción, en el último estadio del proceso se realizó el enfriamiento. Para ello, se procedió a un primer descenso de temperatura hasta 750° C en atmósfera de gas reductor y gas reactivo, y alcanzados los 750° C se continuó enfriando en atmósfera inerte. Posteriormente, se realizó un tratamiento térmico de temple y revenido en vacío para obtener una dureza en el sustrato equivalente a 61-62 HRC.

Tabla 3 - 5 Parámetros de deposición por LPCVD para la obtención de capas de TiN y TiC.

	TiN	TiC
Gases reactivos	N ₂	CH ₄
Gas reductor	H ₂	H ₂
Gas inerte	Ar	Ar
Temperatura de la fase de calentamiento	850 °C	980 - 1000 °C
Temperatura a la que se introduce el gas precursor de Ti	950 °C	1000 °C

Parámetros de deposición de la capa metal-carbono hidrogenado (W-C:H).

El recubrimiento W-C:H se depositó mediante pulverización catódica reactiva d.c. en un equipo *METAPLAS IONON MZR323*. Este sistema de deposición permite el crecimiento de la capa mediante una configuración de magnetrones desbalanceados. Previo a la etapa de deposición se llevó a cabo una limpieza superficial del acero Universal con iones de argón a una temperatura de 350° C. Para mejorar la adherencia de la capa W-C:H se depositó una primera capa de anclaje de Cr mediante pulverización catódica d.c., aplicando una densidad de potencia de 4,3 W/cm² y un *bias* al sustrato de -50 V. Para ello se empleó un cátodo de Cr con un 99,9% de pureza. Progresivamente la capa de Cr evolucionó hacia una de WC a una densidad de potencia de 5,7 W/cm². En este caso el blanco fue de WC con un 99,8% de pureza. Durante el crecimiento, el voltaje suministrado al sustrato siguió siendo de -50 V. Finalmente, se introdujo en la cámara acetileno (C₂H₂) a un flujo que progresivamente incrementó de 5 a 10 sccm (por sus siglas en inglés *standard cubic centimeters per minute*) para obtener una capa gradiente de carbono hidrogenado.

3.5.2 Caracterización de la sección transversal: espesor de la capa, y morfología tanto del recubrimiento como de la intercara capa-sustrato.

La morfología de cada capa y de la intercara sustrato-recubrimiento se estudió a partir de imágenes adquiridas por microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscopy*). Para el primer análisis fue necesario inducir una superficie de fractura en sección transversal, ello con el fin de revelar la morfología y la orientación de los granos en el recubrimiento. La fractura en cada muestra se obtuvo siguiendo el proceso que se

esquematiza en la figura 3-11. Posteriormente, para analizar el espesor de la capa fue necesario pulir estas superficies siguiendo las especificaciones descritas en la tabla 2-5 del capítulo anterior.

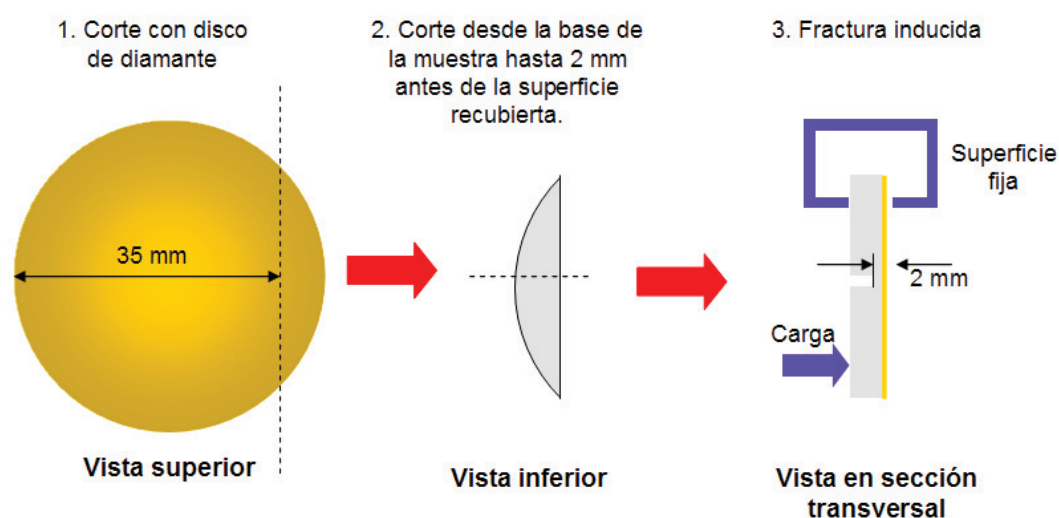


Figura 3 - 11 Metodología para adquirir superficies de fractura en sección transversal.

Adicionalmente se recurrió a la técnica de haz de iones focalizado (FIB por sus siglas en inglés *Focused Ion Beam*) para analizar la morfología de la intercara sustrato-recubrimiento, identificar los límites de grano y verificar cualitativamente la existencia de una orientación preferencial (por ejemplo columnas perpendiculares al sustrato) en la microestructura.

Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de átomos de galio (Ga) ionizados y focalizados por un campo eléctrico, para posteriormente ser proyectados a través de diferentes aperturas sobre una muestra [29]. A diferencia de un haz de electrones, los iones primarios del haz poseen una mayor masa y tamaño (ver tabla 3-6), características que favorecen la extracción de átomos superficiales a partir de colisiones elásticas. Asimismo, se producen colisiones inelásticas donde parte de la energía de los iones es transferida a los átomos superficiales o electrones, resultando en la emisión de electrones secundarios. La detección de electrones secundarios se utiliza para la adquisición de imágenes antes, durante y después del proceso de extracción de material, dando origen a lo que se denomina en la literatura científica como microscopía iónica de barrido (SIM por sus siglas en inglés *Scanning Ion Microscopy*). Algunos iones secundarios también son emitidos durante este proceso.

En términos generales, un sistema FIB permite:

- a) La extracción de átomos superficiales, ya sea para generar una cavidad o realizar un ataque. El FIB asistido por gas induce un proceso de ataque basado en gases (por ejemplo XeF_2 , Cl_2 , I_2 , etc.) que reaccionan con la muestra (por ejemplo Si, SiO_2 , Al, W, etc.) para producir un componente volátil que es removido por el sistema de vacío. Esta aplicación se enfoca principalmente como una herramienta de micro-mecanizado de semiconductores.
- b) Deposición de ciertos materiales, generalmente metales, en la superficie de la muestra donde el haz de iones incide. Dicho proceso se realiza mediante un dispositivo de suministro de gas.
- c) Implantación de iones por debajo de la superficie.
- d) Emisión de electrones secundarios para la adquisición de imágenes.

Tabla 3 - 6 Comparación cuantitativa entre los iones emitidos por FIB y los electrones emitidos por SEM [29].

Partícula	FIB	SEM
Tipo	Iones de Ga^+	Electrón
Carga elemental	+1	-1
Tamaño de partícula	0,2 nm	0,00001 nm
Masa	$1,2 \times 10^{-25}$ kg	$9,1 \times 10^{-31}$ kg
Velocidad a 30 kV	$3,4 \times 10^{-20}$ kg m/s	$9,1 \times 10^{-23}$ kg m/s
Haz		
Tamaño	Rango nm	Rango nm
Energía	Hasta 30 kV	Hasta 30 kV
Corriente	Rango de pA a nA	Rango de pA a μA
Profundidad de penetración		
En un acero a 30 kV	20 nm	18000 nm
En un acero a 2 kV	4 nm	25 nm
Señal promedio por 100 partículas a 20 kV		
Electrones secundarios	100-200	50-75
Electrones retrodispersados	0	30-50
Átomos del sustrato	500	0
Iones secundarios	30	0
Rayos X	0	0,7

No obstante, la excitación de los electrones al interior del material es prácticamente nula, debido a que la penetración de los iones en el interior del material es limitada (ver tabla 3-6). Por lo tanto, la emisión de rayos X es inviable. Dadas las diferencias entre las técnicas SEM y FIB, se han diseñado dispositivos de doble columna: una que emite un haz de iones de galio para realizar cortes selectivos y otra columna electrónica para observar la sección transversal resultante. Las columnas están ubicadas en posiciones fijas, generalmente a 54° , donde los haces de iones y electrones son confocales en un “punto de coincidencia” sobre la superficie de la muestra (figura 3-12).

Recientemente, se han observado algunas diferencias entre las imágenes adquiridas por SEM y por SIM utilizando un equipo con sistema dual [30], siendo esta última técnica la que permite la adquisición de imágenes altamente sensibles al contraste de la topografía superficial de la muestra o a la presencia de granos cristalinos. Este contraste de la orientación y/o borde de grano (*channeling*) de un material es producto de una interacción entre el haz incidente de iones y los planos cristalinos de la muestra. La profundidad de penetración de los iones varía con el ángulo relativo entre el haz y el plano cristalino, así como con la distancia interplanar de la estructura cristalina. La diferencia entre las imágenes SIM y SEM está vinculada al modo de interacción entre los iones o electrones del haz y la muestra. En este sentido, cuando se hace incidir un haz de iones de un material relativamente pesado, por ejemplo el Ga, la emisión de electrones secundarios tiende a disminuir conforme incrementa el número atómico del material a caracterizar. En este sentido, el bajo índice de electrones retrodispersados que se generan durante el proceso SIM tiende a disminuir la energía cinética de los electrones secundarios excitados dentro del material, promoviendo así su retención en la superficie. En contraparte, la emisión de electrones secundarios aumenta conforme incrementa el número atómico al hacer incidir un haz de electrones.

En este trabajo doctoral, se utilizó un microscopio de haz de iones focalizado *Focused Ion Beam Zeiss Neon 40*, con doble columna. Se han generado trincheras (cavidades) para observar la sección transversal del sistema sustrato-recubrimiento, realizando un primer corte a 3 nA y posteriormente un pulido a 200 pA, ambos llevados a cabo a 30 kV. Previo a la realización del corte selectivo, se depositó una banda de platino a lo largo del contorno de esta zona. La función del platino es promover un corte uniforme conservando el contorno real de la estructura del material, es decir, reduce el defecto conocido como *cascada*. La profundidad de las trincheras oscilaron entre 5 y 7 μm . Se adquirieron imágenes por las técnicas SEM y SIM, utilizando en el

primero detectores *In-Lens* para aumentar la resolución de la imagen. Estos detectores están diseñados para filtrar la emisión de electrones secundarios, detectando la señal de aquellos excitados directamente del haz de electrones incidente, es decir, aquellos que son perpendiculares a la muestra.

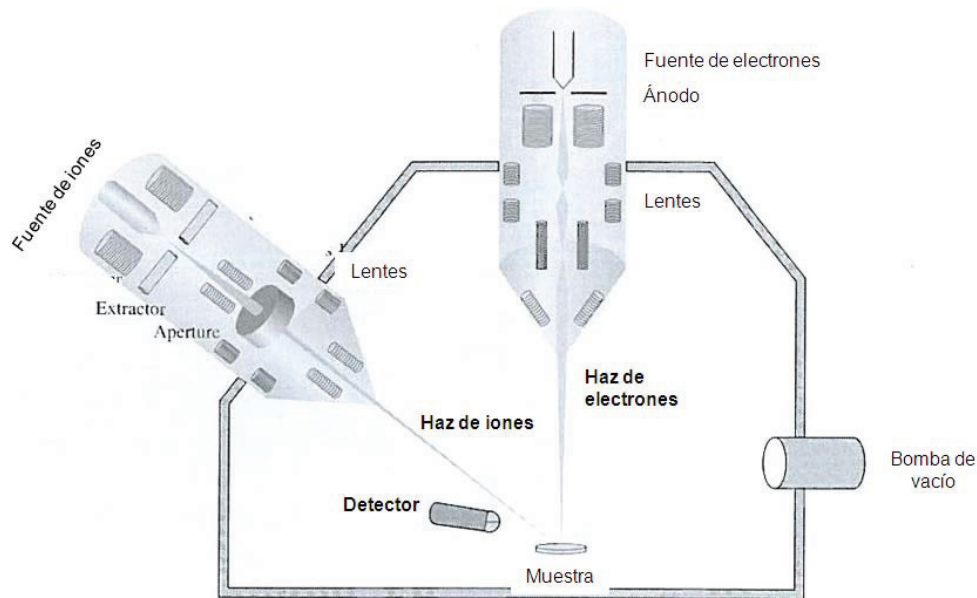


Figura 3 - 12 Representación esquemática de un FIB con doble columna, donde el haz de iones y el de electrones son confocales en un ángulo de 54° [29].

3.5.3 Caracterización superficial: rugosidad y densidad de defectos.

La rugosidad superficial de los cuatro recubrimientos se evaluó utilizando un dispositivo de medición de textura superficial modelo *Surface Measuring Instrument SURFTEST SV-500*, Mitutoyo (figura 3-13) acoplado sobre una plataforma estabilizante T5-150.

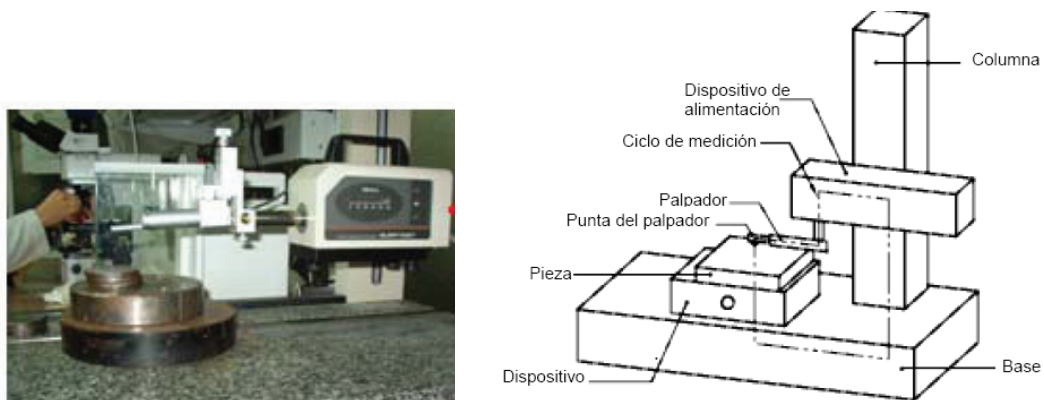
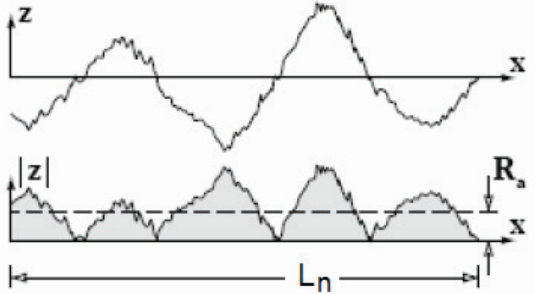
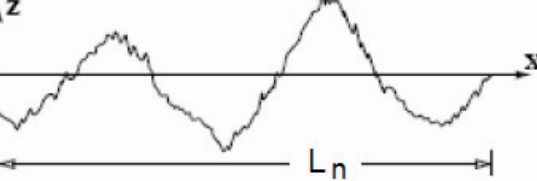
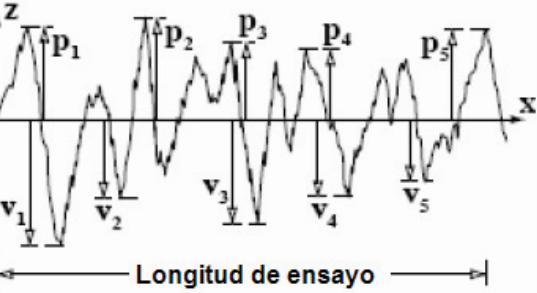


Figura 3 - 13 Dispositivo de medición de rugosidad y diagrama esquemático de sus componentes.

Los parámetros de rugosidad evaluados fueron: media aritmética del valor absoluto de las distancias desde la línea media al perfil (R_a), la raíz cuadrática de la desviación del perfil (R_q), y la media de los valores máximos entre pico y valle (R_y) [31]. En la tabla 3-7 se presentan las ecuaciones y la representación esquemática del perfil de dichos parámetros.

Tabla 3 - 7 Parámetros de rugosidad y definición gráfica de los mismos en una representación esquemática del perfil de la superficie [31].

Ecuación	Esquematización
$R_a = \frac{1}{L_n} \int_0^{L_n} f(x) dx$	
$R_q = \sqrt{\frac{1}{L_n} \int_0^{L_n} f(x)^2 dx}$	
$R_y = \frac{p_1 + \dots + p_5 + v_1 + \dots + v_5}{5}$	

Se realizó una medición preliminar de R_a para establecer la longitud de muestreo (L_n), así como la longitud de muestreo equivalente o *cut-off* (λ_c), según las especificaciones de la norma JIS B 0601 [32]. El *cut-off* es un límite de longitud de onda que se utiliza para minimizar la influencia de componentes de ondulación de baja frecuencia de un perfil de rugosidad (ver figura 3-14). Una vez seleccionadas las longitudes L_n y λ_c para cada recubrimiento (tabla 3-8), se realizaron un total de tres mediciones por cada muestra.

Tabla 3 - 8 Parámetros de la norma JIS B 0601.

	λ_c (mm)	L_n (mm)
$0,02 < R_a \leq 0,1$	0,25	1,25
$0,1 < R_a \leq 2,0$	0,8	4,0

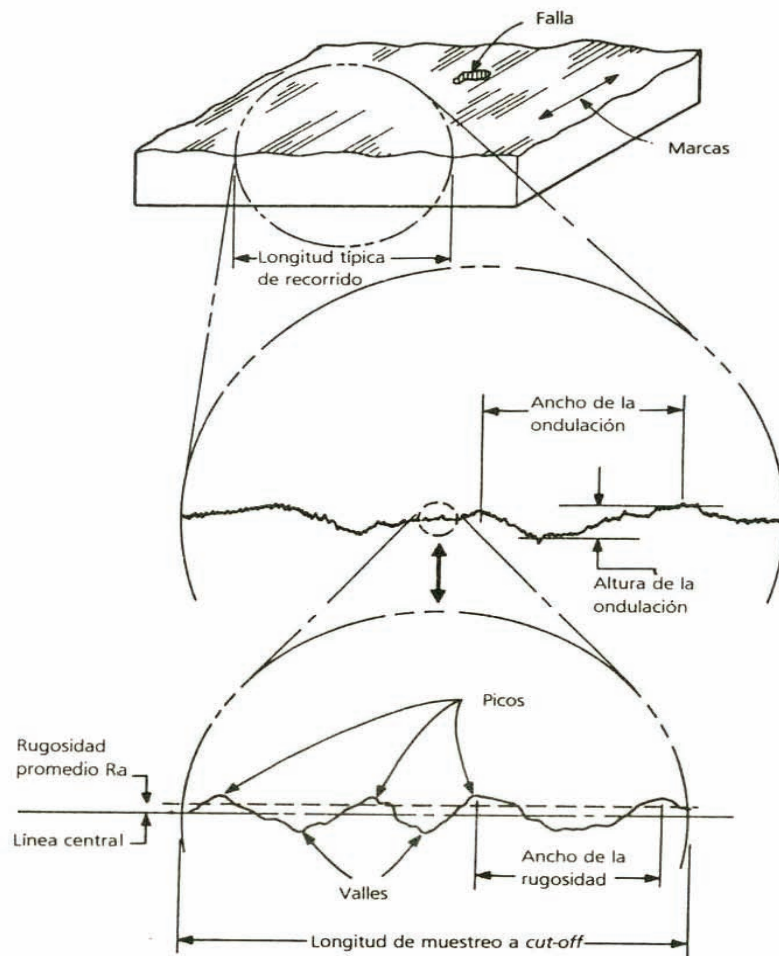


Figura 3 - 14 Representación esquemática de la longitud de muestreo y cut-off [31].

Adicionalmente a la evaluación de la textura superficial en términos de rugosidad, se adquirieron imágenes tridimensionales de la topografía de las cuatro calidades de capas finas, empleando un microscopio de láser confocal modelo *Olympus LEXT OLS 3100* (figura 3-15a). Estas imágenes permitieron examinar la calidad del acabado superficial de los recubrimientos depositados, particularmente en términos de la densidad de defectos en función de su área y volumen.

El principio de la microscopía confocal se basa en eliminar la luz reflejada o fluorescente procedente de los planos fuera de foco para incrementar la resolución, tanto en el plano horizontal como en el vertical, haciendo factible así la adquisición de imágenes tridimensionales. Para ello, los microscopios confocales utilizan dos aperturas (*pinhole*): una situada entre la fuente de luz y el objetivo, y otra entre el objetivo y el detector (figura 3-15b). Ambas están perfectamente alineadas (confocalizadas), de manera que el segundo de ellos no dejara pasar al detector toda la luz “fuera del plano focal”.

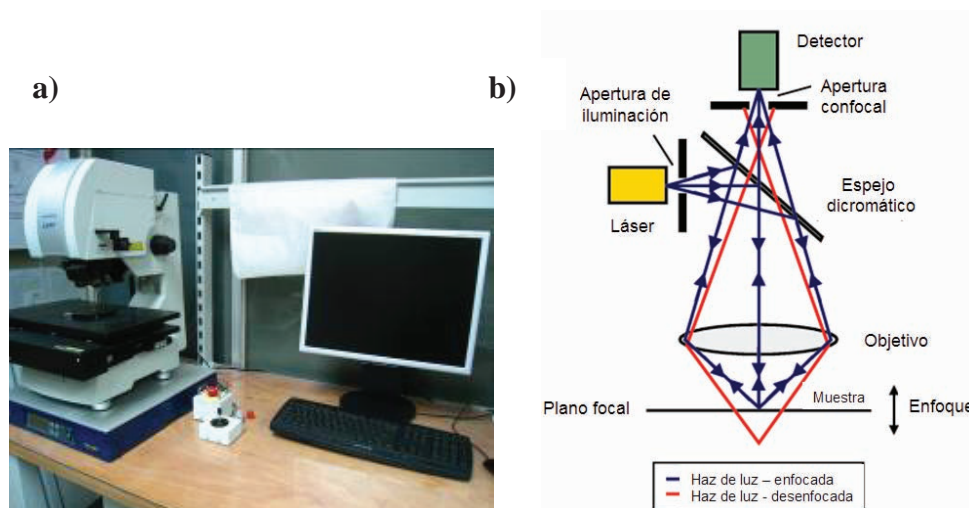


Figura 3 - 15 a) Microscopio de exploración láser confocal OLS 3100 y b) diagrama esquemático de su funcionamiento.

3.5.4 Análisis de la composición química, la estructura y la textura cristalográfica.

La composición química de las capas depositadas se evaluó utilizando la técnica de espectroscopia de emisión óptica por descarga luminiscente (GD-OES por sus siglas en inglés *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*). Esta técnica se basa en el análisis de la luz emitida por los átomos que han sido arrancados uniformemente de la superficie de una muestra [33]. Esto se produce a través de una descarga luminiscente de argón, es decir, mediante un plasma a baja presión. Los átomos, tras ser arrancados de la superficie, se excitan como entes individuales mediante colisiones con los electrones de argón dentro del ánodo y lejos de la muestra. Durante el análisis de GD-OES existe una separación entre el proceso de arranque y el de excitación, hecho que permite obtener perfiles cuantificados en profundidad, y con ello analizar los materiales de sustrato y recubrimiento con una única curva general de calibración. Finalmente, los átomos excitados se relajan al estado energético básico, emitiendo fotones característicos en el rango espectral de 110-800 nm de longitud de onda. Cada elemento emite luz en unas longitudes de onda características de manera que detectando las longitudes emitidas, se pueden conocer los elementos presentes en el material analizado.

En el presente trabajo se realizó un perfil de composición de los recubrimientos TiN, obtenido por PVD y CVD, TiC y W-C:H que fueron depositados sobre un sustrato de acero Universal. Se utilizó un equipo comercial *JY 10000 RF de Jobin Yvon-Horiba*, ubicado en las instalaciones de AIN.

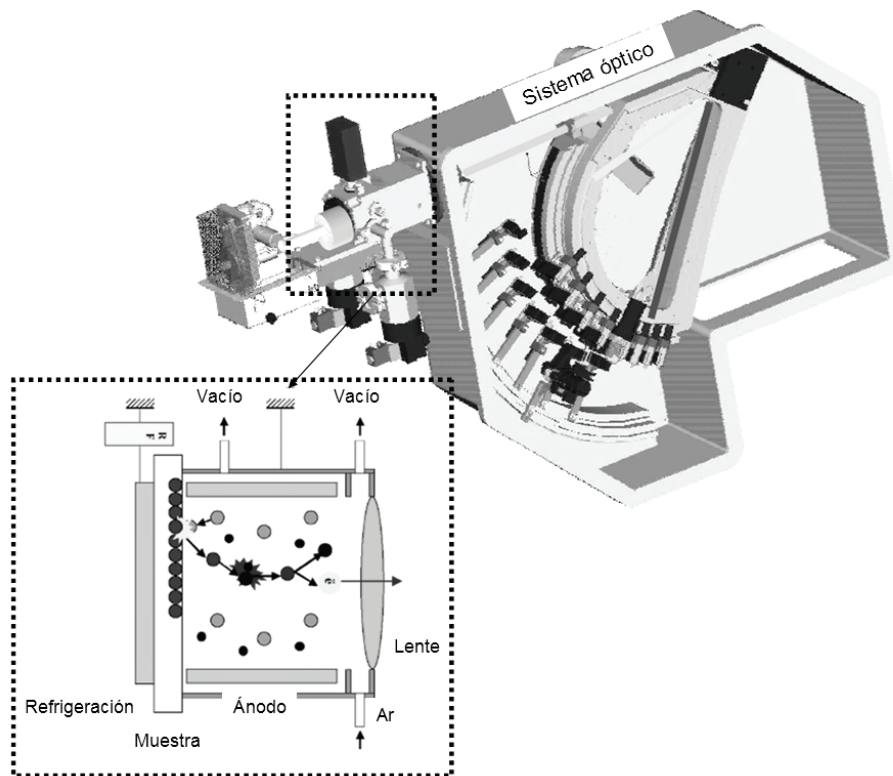


Figura 3 - 16 Esquematzación de un dispositivo GD-OES [34].

El dispositivo utilizado está formado por una cámara de descarga que produce la luz a analizar, y que a su vez está conectado a un sistema óptico para la detección de la misma. La cámara de descarga está integrada por un ánodo tubular de cobre con un diámetro de 4 mm, rodeado de una cerámica aislante y montada en un bloque de acero inoxidable. La propia muestra cierra la cámara de descarga y se coloca frente al ánodo a una distancia de 0,1 mm. En la parte posterior de la muestra se coloca un bloque de cobre que lleva conectado un sistema de refrigeración, ya que durante el arranque de material se produce calentamiento. La aplicación de la radiofrecuencia se realiza a través de este bloque. Al final de la cámara de descarga se encuentra una lente cuya función es recoger la luz proveniente de la relajación del material arrancado y llevarla a la parte óptica del equipo (ver figura 3-16). La resolución de los perfiles de composición en profundidad está vinculada a los parámetros de presión de Ar y potencia, los cuales son seleccionados en función de la obtención de cráteres con paredes rectas y fondo plano. Así, la combinación 650 Pa y 40 W fue la elegida para el análisis de todas las muestras. La recolección de datos se realizó a 0,010 segundos/punto, durante el arranque de la estructura de la capa.

El sistema óptico del equipo cuenta con dos espectrómetros, un policromador y un monocromador. La luz que atraviesa la lente de entrada se separa en dos haces, pasando individualmente a cada uno de los espectrómetros referidos. En este estudio se utilizaron únicamente las líneas de emisión contenidas en el policromador. Éste permite separar la luz en las distintas longitudes de onda que la componen, mismas que son detectadas con fotomultiplicadores en posiciones fijas y correspondiendo cada una de ellas a la detección de elementos individuales. En la tabla 3-9 se listan las líneas de emisión utilizadas en este ensayo. Los perfiles de composición de los recubrimientos se obtuvieron automáticamente a través del programa *Quantum Intelligent Quantification*.

Tabla 3 - 9 Líneas de emisión de los elementos analizados.

Elemento	Longitud de onda (nm)
Ti	365,350
N	149,262
C	156,144
W	401,000
Cr	425,433

La estructura y la textura cristalográfica de las capas depositadas se determinaron mediante difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés de *X-Ray Diffraction*). Al incidir un haz de rayos X sobre un material, los modos de interacción entre ellos se vinculan a dos tipos de radiación: fluorescencia y radiación dispersa (ver figura 3-17). La primera es un producto de la absorción fotoeléctrica de la radiación por parte del material y desemboca en la emisión de electrones. La segunda es un mecanismo responsable de la atenuación de la radiación, y consiste en que el fotón incidente es desviado de su dirección original de propagación con igual (dispersión elástica) o menor (dispersión inelástica) energía como consecuencia de la colisión con un electrón.

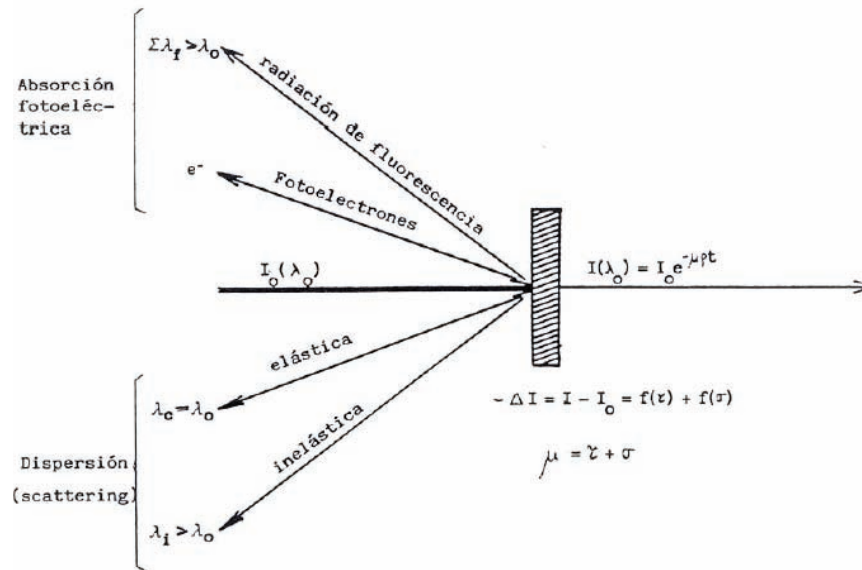


Figura 3 - 17 Fenómenos de interacción de rayos X con la materia [35].

La difracción de rayos X es un caso particular de la radiación dispersa elástica, en la que ésta cuenta con longitudes de onda del mismo orden que el espaciado interatómico de la red cristalina del material irradiado. De esta forma, cuando un haz de rayos X monocromáticos de longitud de onda λ incide sobre planos de átomos paralelos de un material cristalino pueden producirse fenómenos de interferencia (figura 3-18). Las ondas difractadas en un ángulo θ producirán una intensidad máxima en un detector si ambos llegan en fase al detector (en forma de cresta o valle), es decir, si la diferencia entre las trayectorias de los rayos es un número entero de veces la longitud de onda de los rayos X empleados, $n\lambda$ (siendo n un número entero). En la figura 3-18 se ilustra la condición necesaria para obtener la intensidad máxima difractada, donde la diferencia de recorrido entre las dos ondas (incidente y difractada) se expresa a través de la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_x \sin\theta \quad \text{Ec. (3-1)}$$

donde d_x es la distancia entre los planos de la red cristalina y θ es el ángulo entre el haz de rayos X incidente y el plano de dispersión, de manera que el haz difractado forma un ángulo de 2θ con el incidente.

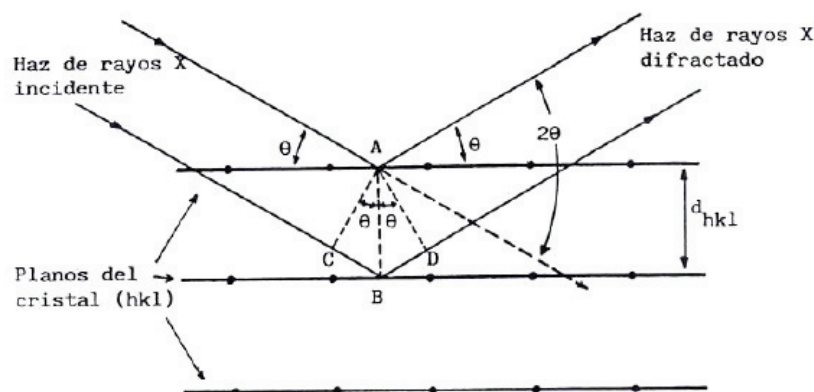


Figura 3 - 18 Esquema del fenómeno de difracción [35].

Los métodos experimentales de difracción requieren de una fuente de rayos X y de un detector de rayos difractados. La configuración geométrica Bragg-Brentano (figura 3-19b) consiste en colocar la fuente de rayos X y el detector a igual distancia y ángulo de superficie de la muestra, siendo el ángulo 2θ el que varía de forma continua. Bajo estas condiciones, la muestra se hace girar con una velocidad angular constante, al igual que el detector, pero éste al doble de rápido que la muestra. Así se mantiene el mismo ángulo fuente-muestra y muestra-detector. Un difractograma de rayos X recoge los datos de intensidad en función del ángulo de difracción (2θ), registrándose una serie de picos. El estudio de la posición de estos picos y su intensidad permiten obtener información acerca de la estructura cristalina de las muestras.

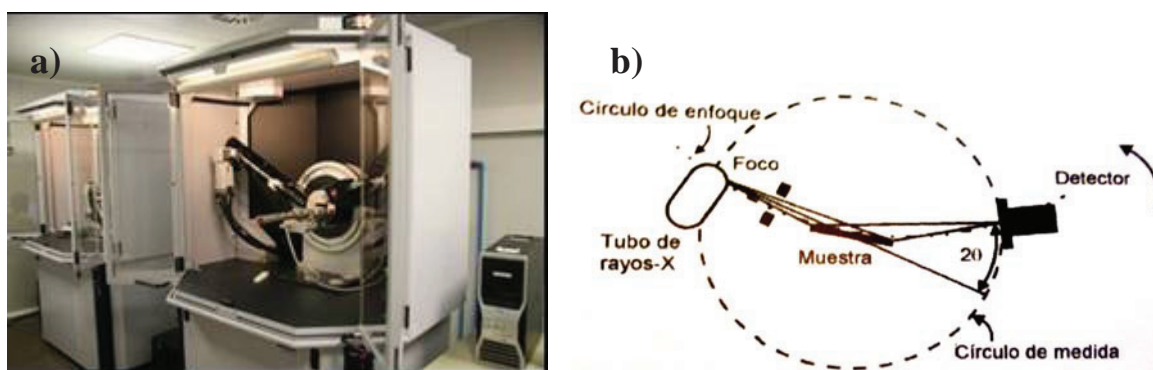


Figura 3 - 19 a) Difractómetro comercial Bruker AXS D8; y b) esquema de la configuración Bragg-Brentano.

La estructura cristalográfica de las capas finas fue obtenida por XRD utilizando un difractómetro comercial *Bruker AXS D8 Advance* (figura 3-19a). Los patrones de difracción se obtuvieron con una configuración Bragg-Brentano y empleando la radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), a unas

condiciones de trabajo de 40 mA y 40 kV. Los parámetros experimentales se presentan en la tabla 3-10. La posición precisa de los picos se determinó por ajuste gaussiano.

Tabla 3 - 10 Parámetros experimentales utilizados para el estudio de difracción de rayos X.

Geometría	Barrido del ángulo de difracción (2θ)	Paso de barrido (2θ)	Tiempo por paso (s)
Bragg-Brentano	20-100	0,0198	1,54

3.5.5 Dureza intrínseca del recubrimiento.

Los valores de propiedades mecánicas intrínsecas, tales como la dureza (H) y el módulo de Young (E), de capas delgadas se pueden evaluar con la técnica de indentación instrumentada. Esta técnica consiste en la medición de forma continua de la carga aplicada frente a la profundidad de penetración de un indentador puntiagudo, dando como resultado la correspondiente curva P - h (figura 3-20a), donde el parámetro P es la carga aplicada y h representa el desplazamiento relativo a la superficie no deformada (figura 3-20b). A partir de esta curva se obtienen valores de la carga máxima aplicada (P_{max_i}), el desplazamiento máximo (h_{max}), la profundidad final (h_f), y la dureza elástica en la descarga $S = dP/dh$ (pendiente de la primera parte de descarga), los cuales son parámetros requeridos para estimar la dureza del recubrimiento aplicando diferentes metodologías, destacando entre ellas la propuesta por Oliver y Pharr [36]. En el contexto de esta metodología, la curva de incremento de carga está determinada por las propiedades elásticas y plásticas del material, mientras que la de descarga está relacionada principalmente a las propiedades elásticas [37].

La dureza se evalúa a partir de la curva P - h , en términos de la relación entre la carga máxima aplicada (P_{max_i}) y el área de contacto (A_c). Esta última se calcula a partir de la geometría del indentador y la profundidad de penetración h_c , obtenida al extrapolar la curva de descarga hasta una profundidad de penetración igual a cero (figura 3-20a). Así, la dureza intrínseca del recubrimiento viene dada por una expresión del tipo:

$$H = \frac{P_{\max_i}}{A_c(h_c)} \quad \text{Ec. (3-2)}$$

En este contexto, el área de contacto se obtiene empleando una función, $A_c(h_c)$, que relaciona la sección transversal del indentador con la profundidad de penetración a la carga máxima aplicada, estimándose este último parámetro mediante la siguiente ecuación:

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max_i}}{dP/dh} \quad \text{Ec. (3-3)}$$

donde ε depende de la geometría del indentador, siendo igual a 0,75 para un indentador Berkovich.

Por su parte, el módulo de Young se puede determinar a partir de la pendiente de la curva de descarga (figura 3-20a). Para ello, se utiliza un análisis basado en el estudio de Sneddon [38]. Este autor utilizó la curva $P-h$, asociada a un comportamiento elástico, y la teoría de contacto elástico de Hertz con la finalidad de establecer una relación entre la profundidad de penetración y el área de contacto para cualquier indentador que pueda describirse como un sólido de revolución, a saber:

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_{ef} \sqrt{A_c} \quad \text{Ec. (3-4)}$$

donde E_{ef} es el módulo elástico efectivo que toma en consideración la deformación del indentador. Esta ecuación es la base de los métodos de análisis desarrollados posteriormente para obtener el valor de E_{ef} a partir de la curva de indentación.

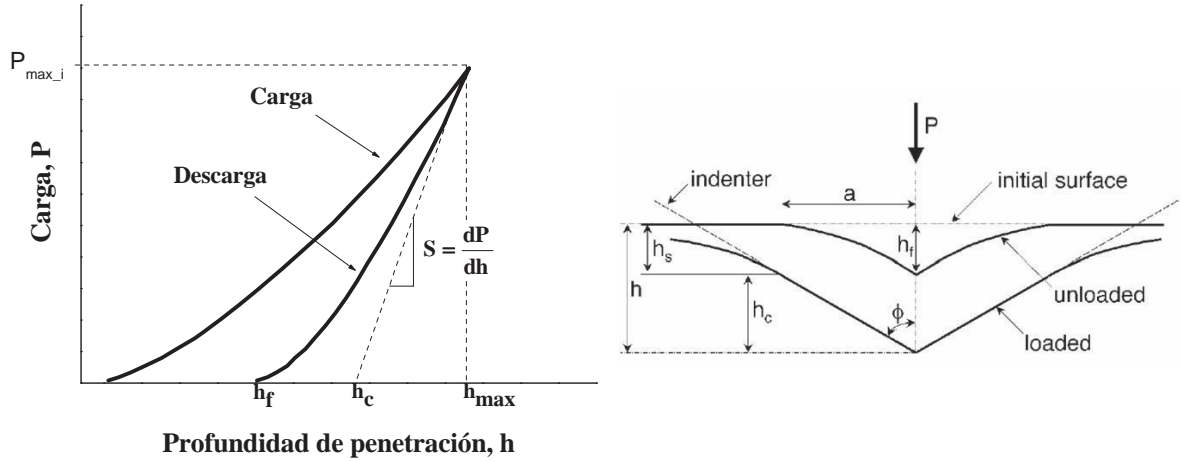


Figura 3 - 20 a) Curva de carga aplicada en función de la profundidad de penetración de un indentador (P-h). b) Representación esquemática de las profundidades durante el proceso de carga y descarga de una indentación puntiaguda.

Con la finalidad de extender los conceptos pioneros de Sneddon a indentadores con geometrías no descritas como sólidos de revolución, King [39] demostró, mediante la implementación del método de elementos finitos, que la ec. (3-4) se puede generalizar según:

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta E_{ef} \sqrt{A_c} \quad \text{Ec. (3-5)}$$

donde β es un parámetro adimensional que toma el valor de 1,034 para un indentador tipo Berkovich.

Finalmente, es necesario considerar el hecho que el indentador de diamante no se comporta como un sólido perfectamente rígido. Para ello, los valores obtenidos de E_{ef} se corrigen calculando el módulo de Young real de la muestra a partir de la relación:

$$\frac{1}{E_{ef}} = \frac{(1-\nu^2)}{E} - \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad \text{Ec. (3-6)}$$

donde E y ν refieren al módulo de Young y al coeficiente de Poisson de la muestra, mientras que E_i y ν_i corresponden a los valores de estos parámetros elásticos para el indentador ($E_i = 1142$ GPa, $\nu_i = 0,07$ para el caso de un indentador de diamante).

En este estudio se programaron un total de 16 indentaciones por muestra. Los resultados obtenidos fueron analizados, eliminándose aquellas curvas de indentación irregulares y/o aquellos valores de dureza que se apartaban de manera considerable del valor medio obtenido. Se empleó un equipo *MTS Nanoindenter XP*, en control de carga y utilizando el módulo CSM (por las siglas en inglés *Continuous Stiffness Measurement*).

Los parámetros de análisis utilizados para caracterizar mecánicamente los recubrimientos fueron los siguientes:

- Velocidad de deformación: $0,050 \text{ s}^{-1}$.
- Desplazamiento armónico: 2 nm.
- Frecuencia: 45 Hz.
- Limite de profundidad: 2000 nm.
- Asignación de un coeficiente de Poisson de 0,25 al conjunto sustrato-recubrimiento.
- Velocidad de aproximación de la punta a la superficie: 10 nm/s.
- Indentador tipo Berkovich (punta piramidal de diamante).

3.5.6 Ensayo de resistencia al rayado (Scratch test).

El ensayo de rayado, o *scratch test*, es un método semicuantitativo para determinar la adherencia de un recubrimiento a un sustrato específico. El objetivo de la prueba consiste en identificar las cargas para las cuales emergen daños de carácter cohesivo o adhesivo al desplazar un indentador tipo Rockwell (punta cónica de diamante con un radio de $200 \mu\text{m}$ y un ángulo de 120°) sobre la superficie de un sistema sustrato-recubrimiento (figura 3-21).

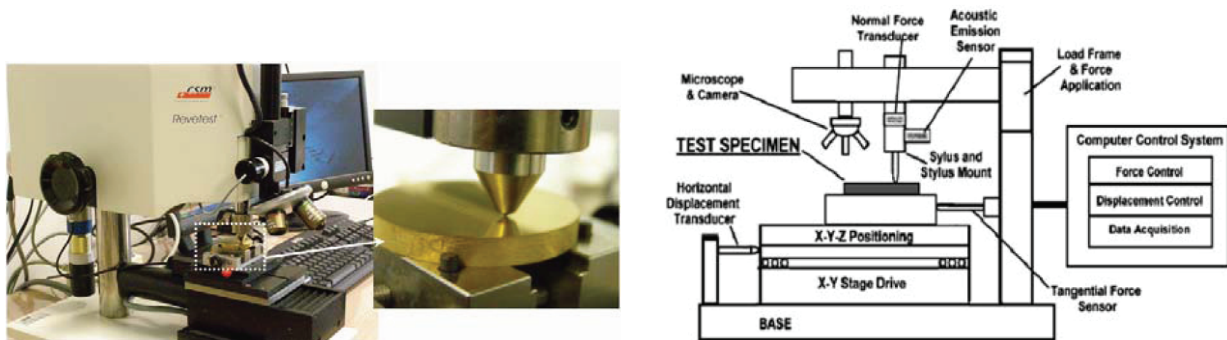


Figura 3 - 21 a) Equipo Revetest CSM Instruments con la configuración del ensayo de rayado, y
b) representación esquemática del dispositivo de ensayo.

Acto seguido al ensayo, los diferentes tipos de daño se detectan por inspección mediante microscopía óptica del trazado del canal de rayado. Asimismo, el inicio del daño puede asociarse a cambios en la fuerza tangencial o en la señal obtenida por emisión acústica mediante un detector localizado en un lugar próximo al indentador. Sin embargo, la norma ASTM C 1624-05 establece que el mejor criterio para la detección del daño es la observación por microscopía óptica o electrónica de barrido [40]. El parámetro cuantitativo del ensayo de rayado se conoce como carga crítica para la aparición de daño (L_c). En este estudio se estableció la siguiente nomenclatura para la descripción de las correspondientes cargas críticas:

- L_{c1} – Detección del primer fallo cohesivo dentro del recubrimiento.
- L_{c2} – Aparición del sustrato, es decir, observación del primer fallo adhesivo.
- L_{c3} – Carga crítica para la delaminación acusada del recubrimiento (superior al 50% del canal de rayado).

La metodología del ensayo se inició con una limpieza previa de las muestras y del indentador con acetona. La integridad de la punta se verificó antes del ensayo. Se realizaron un total de tres ensayos en diferentes orientaciones de la muestra y siguiendo los parámetros expuestos en la tabla 3-11. Las velocidades de carga y desplazamiento se mantuvieron siempre constantes, modificando únicamente la longitud de rayado en función de la carga máxima aplicada. Diferentes velocidades de carga y desplazamiento para un mismo lote de ensayos podrían traducirse en cambios en la aplicación de esfuerzos dentro del recubrimiento, induciendo así posibles modificaciones en el mecanismo de daño y afectando el nivel de carga crítica [41].

Tabla 3 - 11 Condiciones experimentales del ensayo de rayado realizado.

Carga incremental	1 a 150 N
Velocidad de carga	100 N/min
Velocidad de desplazamiento	10 mm/min
Radio de la punta	200 μm

3.6 CARACTERÍSTICAS MICROESTRUCTURALES Y MECÁNICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS.

3.6.1 Espesor de la capa, y morfología tanto del recubrimiento como de la intercara sustrato/recubrimiento.

Mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) se examinó la sección transversal de los cuatro sistemas. Las superficies de fractura revelaron la morfología de los granos, tal como se exhibe en la figura 3-22. Todos los recubrimientos mostraron una clara tendencia de crecimiento perpendicular al sustrato, excepto el TiN depositado por CVD que presentó granos sin una clara orientación preferencial (figura 3-22b). En cuanto a la morfología, las capas de TiN (PVD) y W-C:H (PVD) son de carácter columnar, tal como se observa en las figuras 3-22a y 3-22d, respectivamente. Si se realiza una estimación de la temperatura homóloga a la cual fueron depositados estos recubrimientos ($T_S/T_M \approx 0,12$ para W-C:H y $T_S/T_M \approx 0,15$ para TiN-PVD) se puede inferir que ellos corresponden a capas entre la Zona 1 y la Zona T del diagrama de Thornton, el cual fue diseñado a partir de recubrimientos tipo PVD (ver figura 3-8).

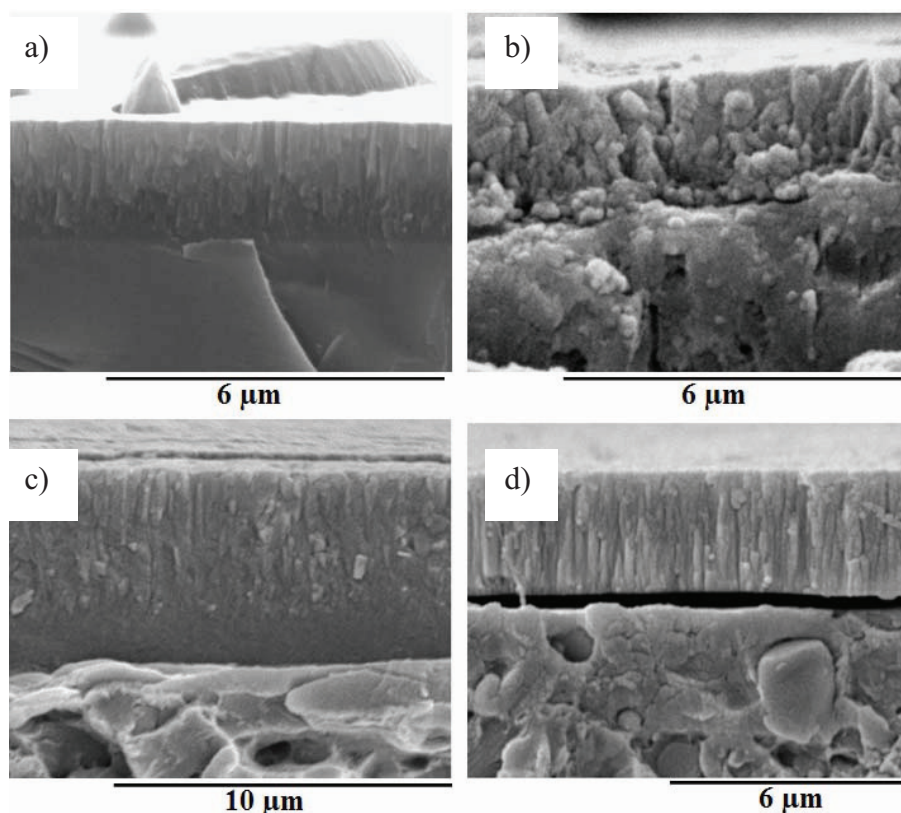


Figura 3 - 22 Secciones transversales correspondientes a una superficie de fractura de los recubrimientos estudiados: a) TiN (PVD), b) TiN (CVD), c) TiC (CVD) y d) W-C:H, depositados sobre un sustrato de acero Universal.

Por otro lado, en el recubrimiento TiN (CVD) de la figura 3-22b se distinguen algunos granos gruesos y columnares, mientras que la capa de TiC (CVD) exhibe una matriz densificada de granos fibrosos y pobremente definidos (figura 3-22c). Para establecer con precisión la diferencia morfológica entre todos los recubrimientos se recurrió a la técnica de corte selectivo por FIB, cuyos resultados se discuten al final de este apartado.

La medición del espesor de capa se llevó a cabo en diferentes zonas del recubrimiento. En la figura 3-23 se presentan algunos ejemplos de las micrografías analizadas para realizar dicha estimación. Cabe destacar que en las figuras 3-22b y 3-23b se presenta la imagen de una capa fina de nitruro de titanio depositada químicamente a partir de fase vapor, donde los parámetros del proceso fueron ajustados para alcanzar un espesor de recubrimiento similar al obtenido por PVD. Sin embargo, el TiN (CVD) presentó valores dispersos, oscilando en un rango de 1,3 a 2,5 μm , tal como se especifica en la tabla 3-12.

Tabla 3 - 12 Espesores de capa estimados a partir de las imágenes adquiridas por SEM.

Recubrimientos	Espesores de capa (μm)
TiN depositado por PVD	$1,9 \pm 0,1$
TiN depositado por CVD	$1,9 \pm 0,6$
TiC depositado por CVD	$5,8 \pm 0,3$
W-C:H depositado por PVD	$3,0 \pm 0,4$

El estudio realizado muestra claramente que el carburo de titanio es la capa de mayor tamaño (figura 3-23c), con un espesor aproximado de 5,8 μm . Adicionalmente, en la figura 3-23d se distinguen sutilmente diferentes capas dentro del W-C:H (este aspecto será analizado más adelante con las imágenes adquiridas por FIB), dando en conjunto un espesor promedio de 3 μm . Es importante mencionar que los espesores de los cuatro recubrimientos aquí evaluados se encuentran dentro del rango convencionalmente utilizado en la industria.

Para analizar la morfología de la intercara sustrato-recubrimiento e identificar los bordes de grano, se realizaron cortes selectivos en sección transversal asistidos por la técnica de haz de iones focalizados. La profundidad de los cortes varió entre 5 y 7 μm , en función del espesor del

recubrimiento. Dado que el equipo utilizado cuenta con un sistema de doble columna, fue posible adquirir imágenes en la misma zona de corte. Para ello se utilizaron dos técnicas: la microscopía electrónica de barrido, SEM (figura 3-24) y la microscopía iónica de barrido, SIM (figura 3-25).

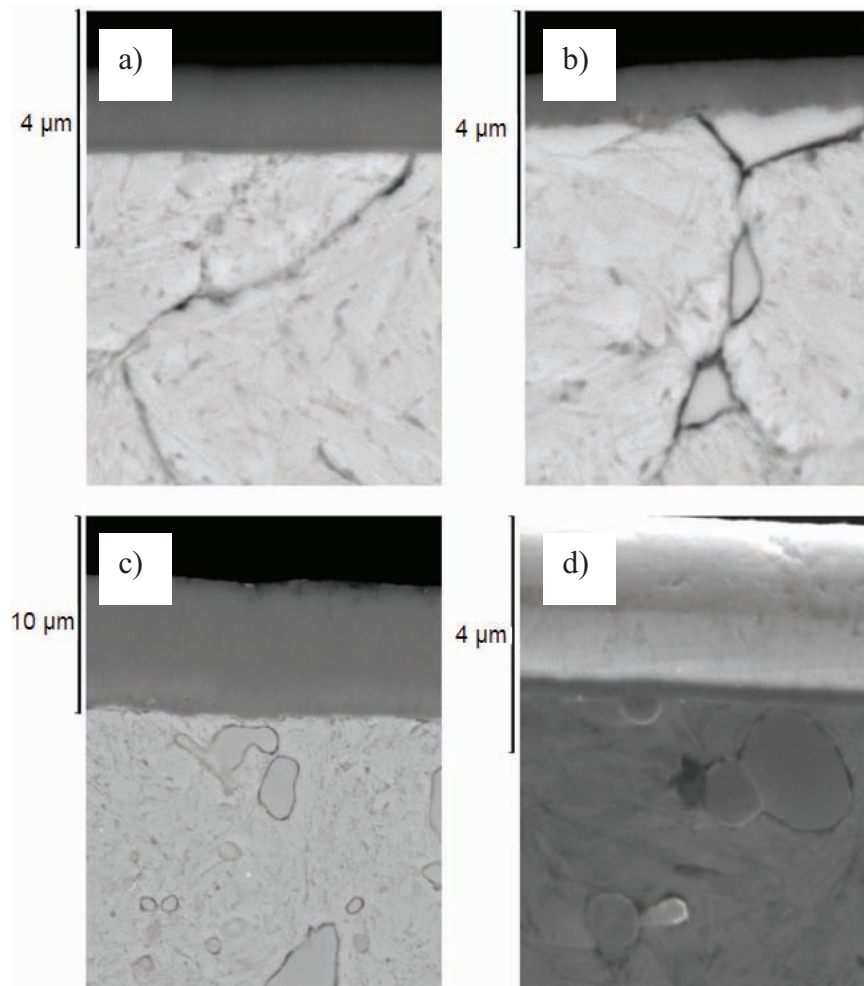


Figura 3 - 23 Secciones transversales correspondientes a una superficie desbastada y pulida manualmente y finalmente atacada con nital al 2%. Micrografías adquiridas por SEM de los recubrimientos: a) TiN (PVD), b) TiN (CVD), c) TiC (CVD) y d) W-C:H, depositados sobre un sustrato de acero Universal.

En las figuras 3-24b y 3-24c se observan intercaras sustrato-recubrimiento topográficamente irregulares. Éstas suelen ser producto de un fenómeno de difusión inducido por el nivel de temperatura de deposición propio de la técnica CVD. Adicionalmente, en la intercara TiN (CVD)-sustrato son visibles algunos poros aislados y de escala nanométrica (indicados con flechas en la figura 3-24b).

Por su parte, los recubrimientos depositados físicamente a partir de fase vapor crecen sobre una capa de anclaje, misma que se señala en las figuras 3-24a y 3-24d. Una de las ventajas de la técnica PVD es la factibilidad de generar capas finas a temperaturas de trabajo bajas. Sin embargo, esto puede conllevar a la delaminación prematura. Para compensar este efecto, convencionalmente se incorpora una capa intermedia metálica utilizada como mecanismo de anclaje entre el recubrimiento y el sustrato [18]. Considerando esta alternativa, AIN utilizó parámetros de deposición que contemplaban la formación de una capa intermedia de Ti y Cr en los recubrimientos de TiN (PVD) y W-C:H, respectivamente. Los espesores de dichas capas poseen valores que oscilan entre 220 y 270 nm.

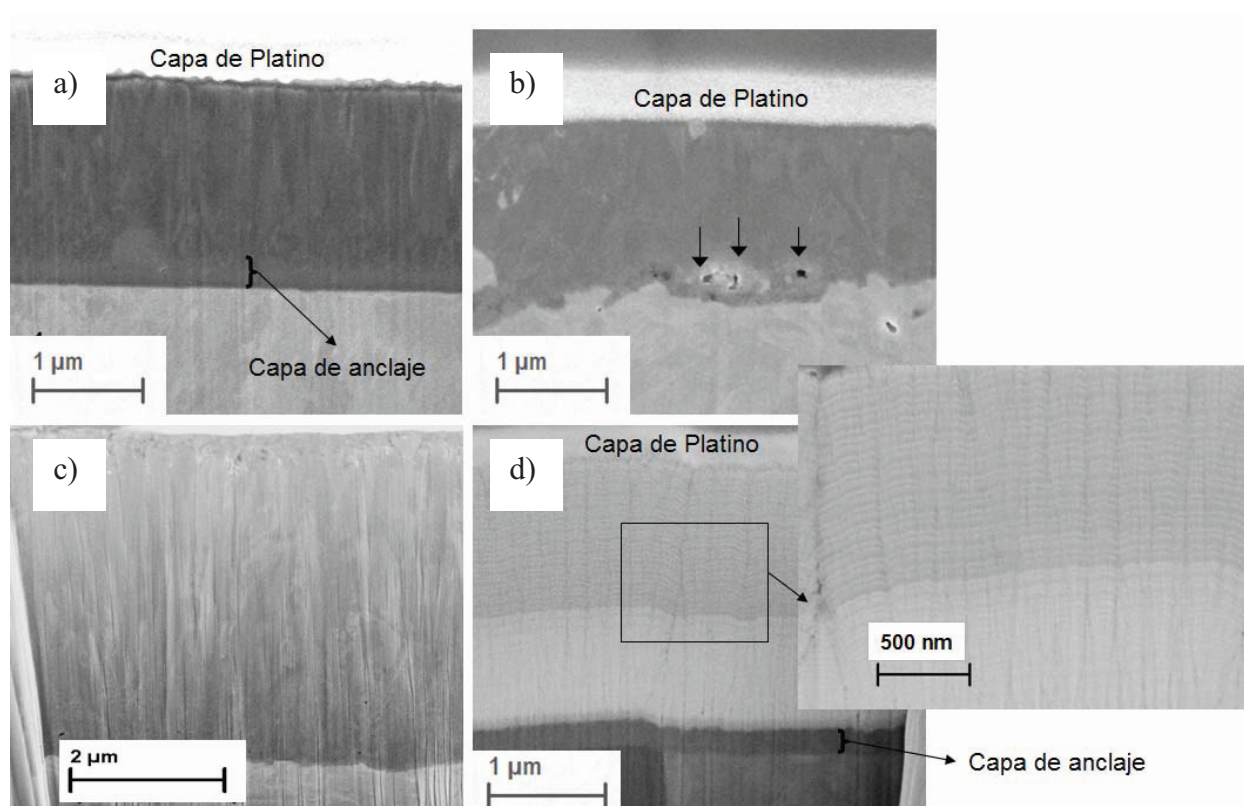


Figura 3 - 24 Cortes selectivos en sección transversal de los recubrimientos a) TiN (PVD), b) TiN (CVD), c) TiC (CVD) y d) W-C:H (PVD) depositados en un acero Universal. El corte se realizó por FIB adquiriendo la imagen posteriormente con un haz de electrones (SEM) y un detector *In-lens*.

Adicionalmente, en el caso del recubrimiento W-C:H la adquisición de la imagen SEM (usando el detector *In-lens*) reveló la presencia de tres subcapas dentro del recubrimiento, además de facilitar la detección de los bordes de grano. En la figura 3-24d se exhibe la primera capa de Cr, utilizada como mecanismo de anclaje al sustrato; una segunda capa rica en WC, la cual le confiere la dureza al sistema; y finalmente en la superficie se encuentra la capa hidrogenada gradiente en carbono (W-C:H), a la cual se le atribuye el bajo coeficiente de fricción [28].

Respecto a los bordes de grano, se observa que emergen columnas cónicas finas, con separaciones nanométricas, a partir de la capa de anclaje. El ancho promedio de las columnas es de 110 ± 30 nm. Esta descripción concuerda con la morfología que caracteriza la zona 1 del diagrama SDZ (ver figura 3-8). Las columnas crecen perpendiculares al material base y siguiendo la topografía marcada por la intercara. Esto último se observa en la ampliación de la figura 3-24d, donde a partir de un carburo primario del acero Universal se genera una discontinuidad entre los bordes de las columnas. De igual manera, en la misma figura se distingue una estructura laminar en la transición de la capa rica en WC a la capa hidrogenada. Dicho fenómeno se atribuye a una variación en el flujo de acetileno durante la última fase de la deposición, lo que conlleva a la formación de una capa gradiente en carbono y que se refleja en el perfil de composición expuesto más adelante (figura 3-33).

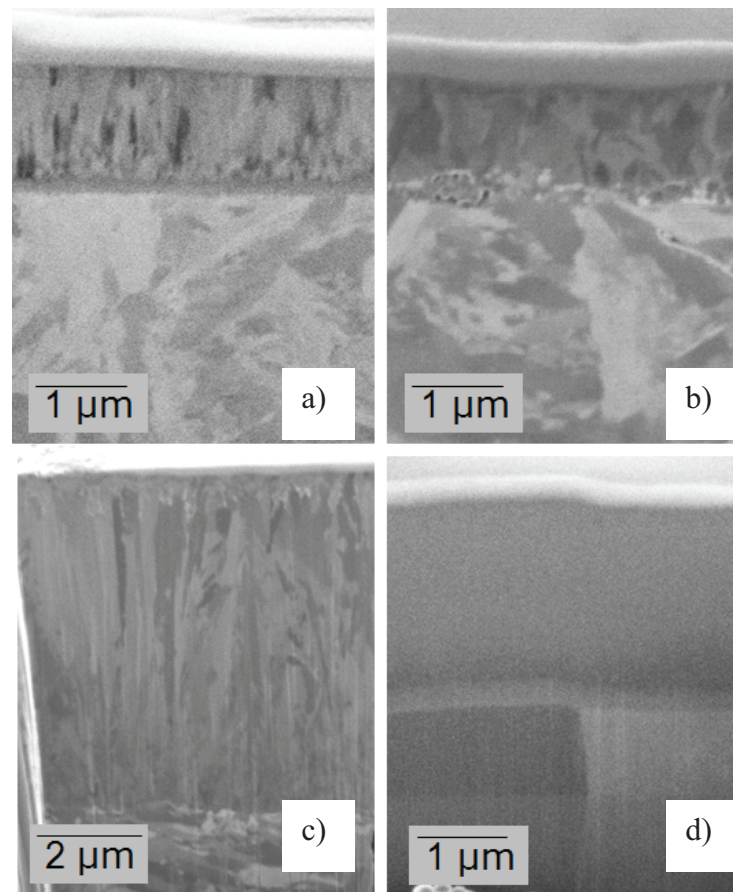


Figura 3 - 25 Cortes selectivos en sección transversal de los recubrimientos: a) TiN (PVD), b) TiN (CVD), c) TiC (CVD) y d) W-C:H (PVD), depositados en un acero Universal. Las secciones son equivalentes a las de la figura 3-24, pero se han adquirido con un haz de iones focalizado a 30kV (SIM).

Sin embargo, para el resto de los recubrimientos el borde de grano no es claramente distinguible a través de las imágenes SEM de la figura 3-24. Por lo anterior fue necesaria la adquisición de micrografías asistidas por la técnica SIM (ver figura 3-25), las cuales exhiben la presencia de granos cristalinos en los recubrimientos TiN (PVD), TiN (CVD) y TiC (CVD), así como evidencia el carácter amorfo del recubrimiento W-C:H (figura 3-25d). El contraste de la imagen SIM, que hace visible la orientación y los bordes de grano (*channeling*) de un material, es producto de una interacción entre el haz de iones incidente y los planos cristalinos de la muestra, fenómeno que se ha descrito previamente en la sección 3.5.2.

A continuación se describen las principales características microestructurales observadas a partir de las imágenes SIM:

- El recubrimiento de TiN (PVD) se distingue por una estructura columnar fina y densificada con un ancho de columnas equivalente a 106 ± 36 nm. Aún cuando la estimación de la temperatura homóloga de deposición ($T_S/T_M \approx 0,15$) indicó que este recubrimiento podría tener una estructura característica de la zona T, la figura 3-25a indica una morfología propia de la zona 2 del diagrama de Thornton (ver figura 3-8). Es decir, el TiN (PVD) presenta columnas finas que se extienden a lo largo de toda la capa, desde la intercara hasta la superficie. Se podría especular que la inexistencia de una estructura fibrosa, propia de la zona T, está vinculada a la ausencia de un bombardeo constante a la superficie del sustrato con un gas ionizado. En este sentido, Carvalho et al. [42] obtuvieron una estructura fibrosa para un recubrimiento de nitruro de titanio depositado sobre un acero de herramienta D2, cuya temperatura homologa de deposición también equivaldría a 0,15. La diferencia radica en que estos autores emplearon una técnica PVD denominada *ion plating*, la cual se distingue por una limpieza constante (por bombardeo de gas ionizado) del sustrato y por lo tanto de la capa en crecimiento, modificando así sensiblemente la microestructura del recubrimiento [3,18]
- El TiN (CVD) exhibe una estructura mixta entre columnas gruesas y granos equiaxiales, tal como se muestra en la imagen adquirida por SIM (figura 3-25b). Esta variación también se refleja en valores dispersos de tamaño de grano (145 ± 89 nm), superando así el tamaño promedio de la capa TiN (PVD). En un proceso de CVD el parámetro de presión afecta el espesor del recubrimiento y consecuentemente al grado de difusión hacia

el sustrato. A baja presión, la difusión puede ser minimizada y por tanto la cinética de crecimiento en la superficie se convierte en una tasa controlable. Bajo estas condiciones, la estructura depositada tiende a ser de granos equiaxiales [10]. En este contexto, los granos equiaxiales del TiN (CVD) deben ser el resultado de utilizar una técnica de deposición a baja presión (LPCVD) en conjunto con un tiempo de permanencia en la cámara relativamente bajo.

- El TiC (CVD) posee una estructura fibrosa en la superficie (figura 3-25c), y de granos finos equiaxiales hacia la intercara. Pese a que se utilizó la misma técnica de deposición química que para el TiN, la temperatura a la que se introdujo el gas precursor de Ti y el tiempo de permanencia en la cámara difirió en el proceso de obtención del TiC. A partir de lo observado, y en concordancia con lo dicho anteriormente, se puede especular que al aumentar dichos parámetros, el crecimiento de las columnas ocurre siguiendo una orientación preferencial perpendicular al sustrato, y se alcanzan mayores espesores de capa y de zona de difusión (Figura 3-26).
- Finalmente, al contrastar las imágenes adquiridas por SIM (figura 3-24d) y por SEM (figura 3-25d) sobre el mismo corte selectivo del recubrimiento W-C:H, se observa que no existe una estructura cristalina dominante a esta escala, corroborando así su carácter amorfo descrito también por otros autores [12,26-28].

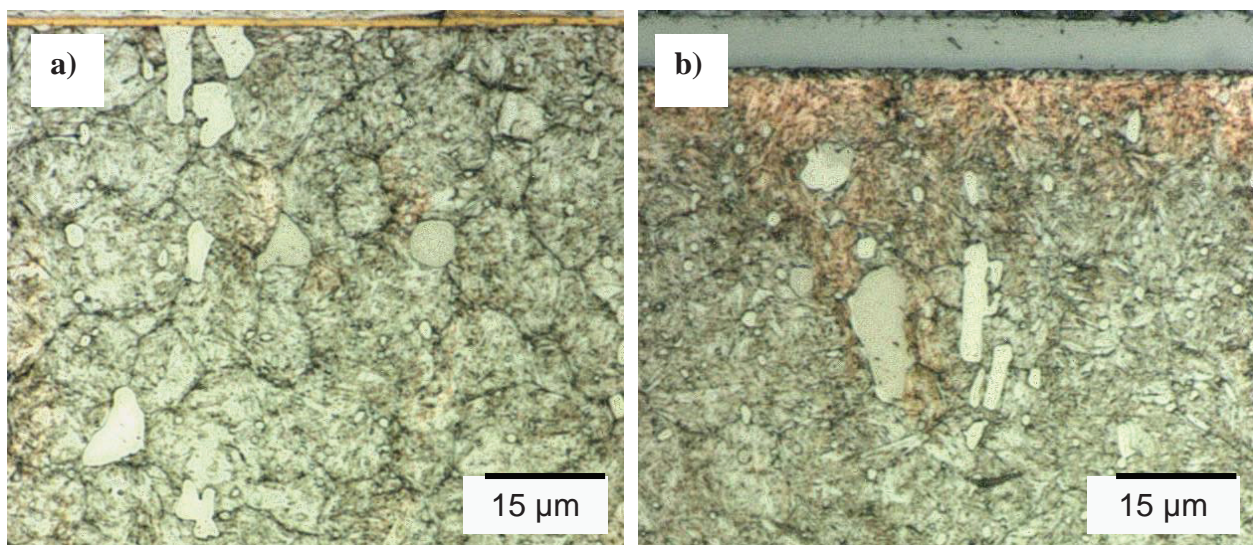


Figura 3 - 26 Sección transversal pulida manualmente y atacada con Nital al 2% de los sistemas:
a) TiN (CVD) + Universal y b) TiC (CVD) + Universal.

3.6.2 Rugosidad, topografía y densidad de defectos superficiales.

De acuerdo con los resultados de la tabla 3-13, los recubrimientos de W-C:H y TiN (CVD) presentan el mejor acabado superficial en términos de los tres parámetros de rugosidad evaluados.

Tabla 3 - 13 Valores de rugosidad de los recubrimientos.

	R_a (μm)	R_q (μm)	R_y (μm)
TiN (PVD) + Universal	0,33	0,45	2,37
TiN (CVD) + Universal	0,04	0,05	0,31
TiC (CVD) + Universal	0,34	0,49	3,42
W-C:H (PVD) + Universal	0,03	0,04	0,29

En contraparte, el nitruro de titanio depositado por PVD y el carburo de titanio depositado por CVD exhiben una superficie irregular. Las diferencias son claramente visibles en las topografías tridimensionales de la figura 3-27, donde se observa un gran densidad de pequeñas partículas en el TiN (PVD) y partículas dispersas de mayor dimensión en la superficie del TiC (CVD).

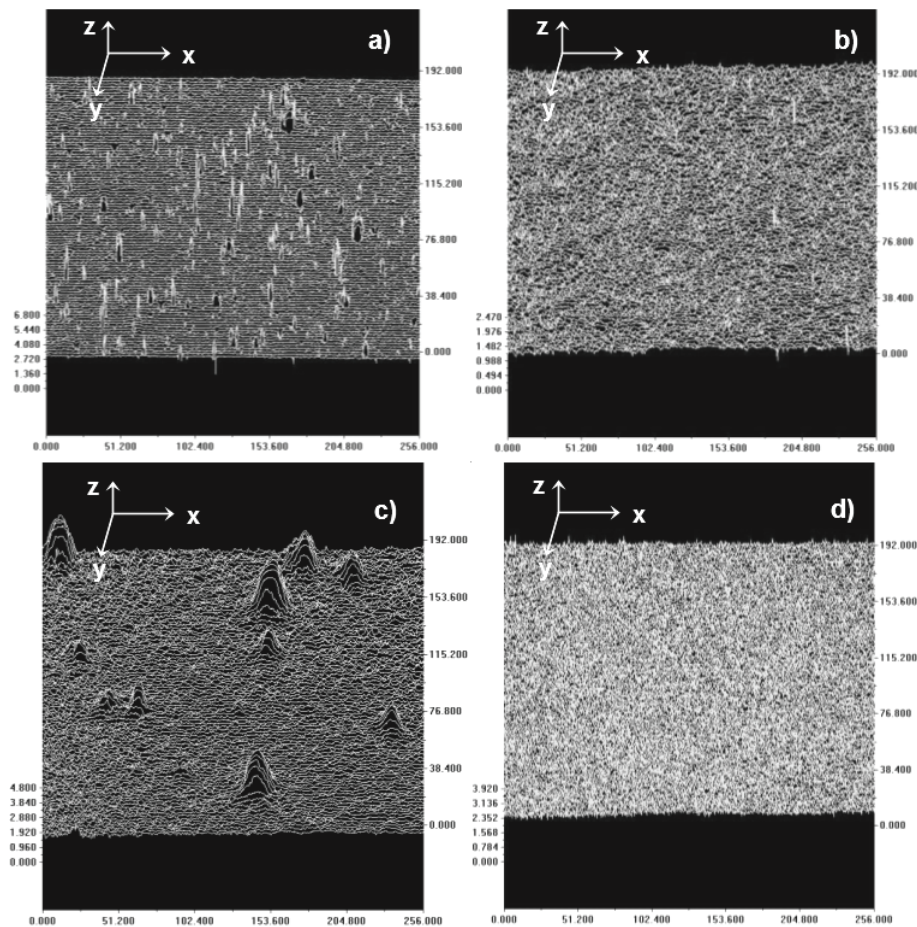


Figura 3 - 27 Topografías de las rugosidades de los recubrimientos: a) TiN (PVD), b) TiN (CVD), c) TiC (CVD), y d) W-C:H (PVD). Los valores para todos los ejes indicados vienen dados en μm .

Las irregularidades superficiales del TiN (PVD) y del TiC (CVD) se atribuyen a defectos tipo micropartículas o microgotas (figura 3-28). Cuando se utiliza la técnica de arco catódico, estos defectos tienen su origen en el desprendimiento de partículas líquidas del cátodo, tal como se describió en el detalle de la figura 3-2. Posteriormente estas partículas se solidifican en el trayecto desde el cátodo a la superficie del sustrato, cuando existe una separación de 2 mm y el tamaño de la partícula no supera las 2 μm , generando así una partícula débilmente adherida al sustrato [43]. Este tipo de partículas fue identificado en el recubrimiento TiN (PVD) utilizando el corte selectivo por FIB (ver figura 3-29a). Por otro lado, cuando el radio de la partícula expulsada del cátodo es mayor a 2 μm de diámetro, ella se mantiene en estado líquido hasta llegar a la superficie del sustrato, donde solidifica y forma una geometría aplanada (ver figura 3-29b). En ambos casos, el centro de la gota posee granos equiaxiales ricos en Ti, mismos que están rodeados por columnas finas de TiN.

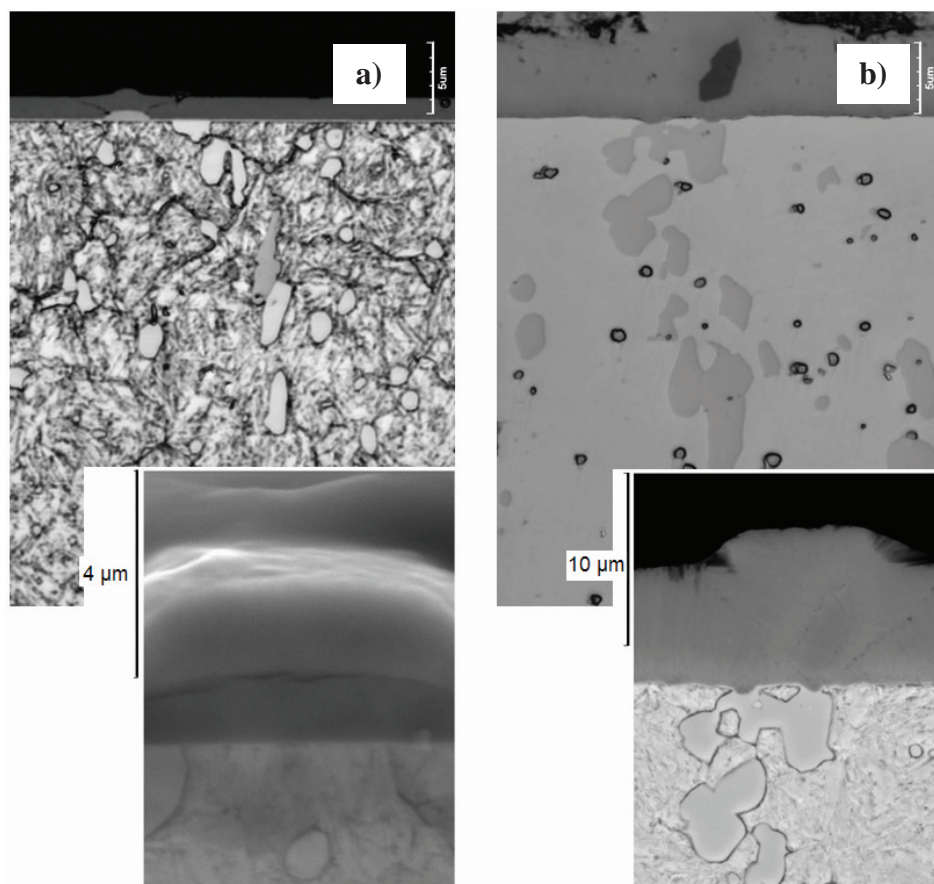


Figura 3 - 28 Morfología de microgotas en diferentes capas: a) TiN (PVD) y b) TiC (CVD).

Sin embargo, estas micropartículas también pueden originarse en procesos híbridos donde el precalentamiento y/o la limpieza del sustrato, previa a la deposición, se realiza con un

bombardeo asistido por un haz de iones metálico [44]. O bien, durante el proceso de deposición cuando se supera la temperatura de fusión del cátodo, fenómeno que facilita el desprendimiento de partículas en estado líquido [42].

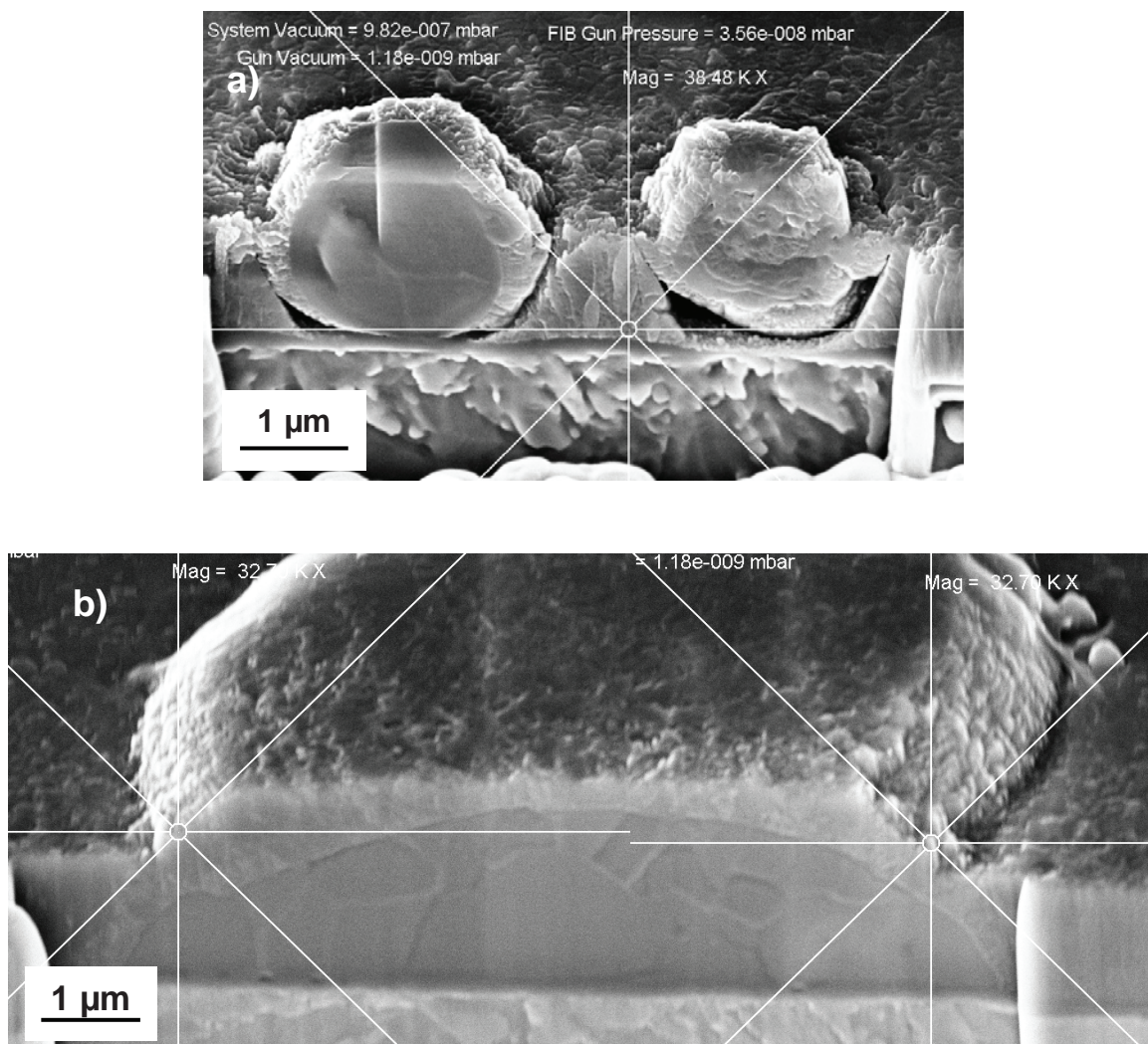


Figura 3 - 29 Cortes selectivos en sección transversal de microgotas del recubrimiento TiN (PVD): a) partículas iguales o menores a 2 μm , y b) partícula superior a 2 μm . Corte realizado por FIB, y cuya superficie estuvo expuesta a un haz de iones de Ga para revelar la microestructura.

Por la otra parte, se desconoce el origen de estas partículas durante la deposición química a partir de fase vapor. El análisis químico semicuantitativo realizado por EDS (por sus siglas en inglés *Energy Dispersive Spectrometry*) realizado dentro de la microgota de la imagen 3-28b, identificó Ti como el elemento mayoritario (81,7 wt. %).

La elevada tasa de deposición que se alcanza con la técnica PVD por arco eléctrico representa una gran ventaja para la industria recubridora que produce capas sobre herramientas de corte por arranque de viruta y elementos decorativos. Sin embargo, la presencia de microgotas tiende a disminuir la resistencia a la corrosión y a la erosión de las capas duras [43]. Adicionalmente, si se piensa en aplicaciones donde las sollicitaciones de contacto desempeñan un papel fundamental (por ejemplo herramientas de conformado), el desprendimiento de estas micropartículas podría favorecer y acelerar los mecanismos de desgaste de los utillajes.

Por lo antes descrito, en este trabajo se caracterizó el porcentaje de relación de área, el diámetro equivalente y la densidad de las microgotas en función del diámetro y volumen. A partir de los resultados expuestos en la tabla 3-14 y la figura 3-30, se puede observar que a pesar de que el TiC (CVD) posee una menor densidad de microgotas en comparación con el TiN (PVD), el diámetro equivalente es tres veces más grande por lo que aumenta el porcentaje de relación de área en una superficie establecida. Adicionalmente, el volumen de las microgotas del TiC es significativamente mayor, lo que representa puntos de contacto que pueden inducir concentración de esfuerzos localizados, promoviendo así fisuras y desprendimiento de las partículas.

Tabla 3 - 14 Proporción de área que ocupan las microgotas en una superficie establecida.

Microgotas del recubrimiento	Área total medida (μm^2)	Relación de área (%)
TiN (PVD)	491520	2,01 %
TiC (CVD)	491520	3,35 %

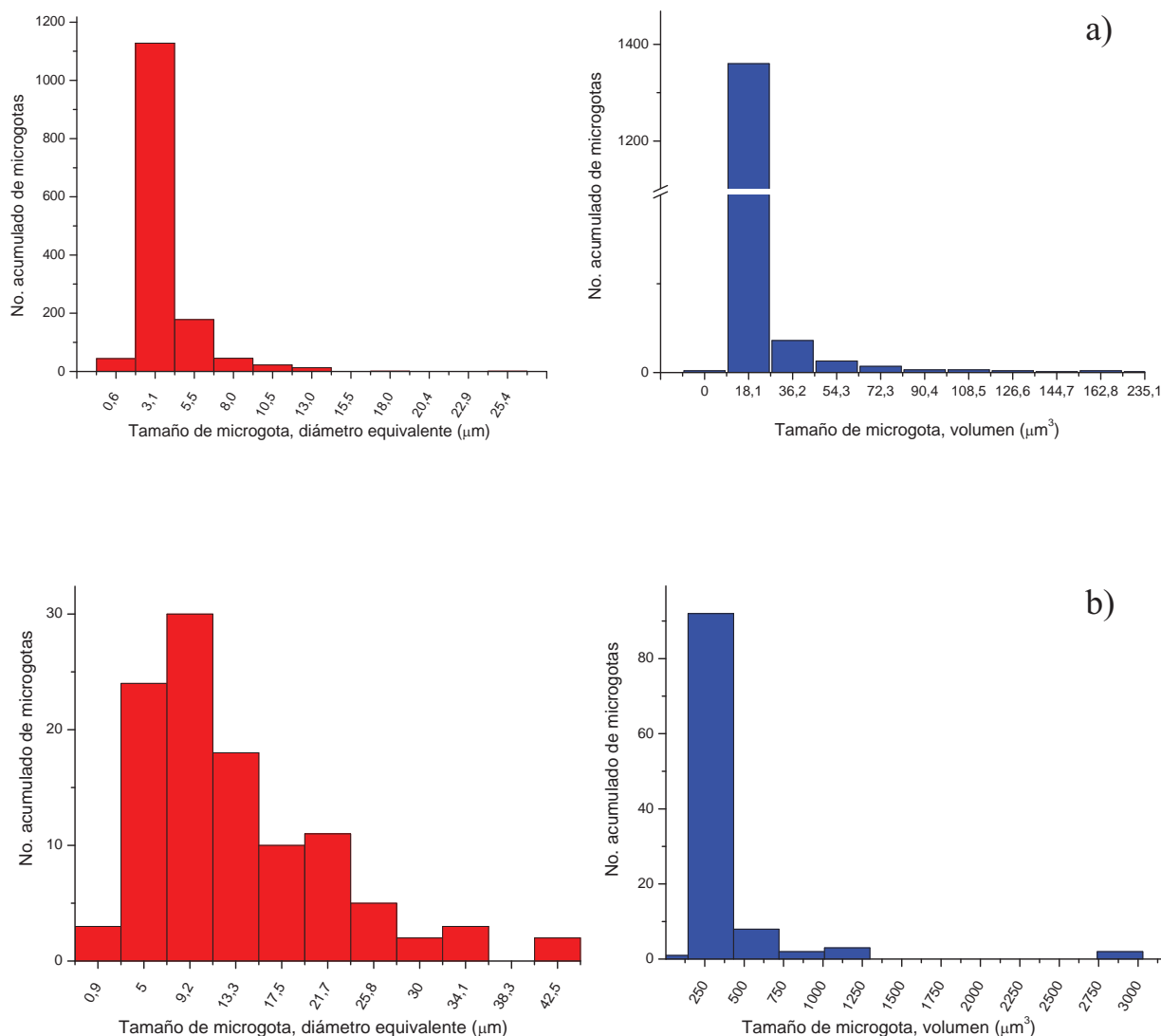


Figura 3 - 30 Densidad de defectos en función de su diámetro equivalente y volumen para los recubrimientos de: a) TiN (PVD) y b) TiC (CVD).

3.6.3 Perfiles de composición química.

Utilizando la técnica GD-EOS se extrajeron los perfiles de composición química para cada uno de los recubrimientos estudiados. El perfil de concentración del recubrimiento depositado por arco eléctrico, mostrado en la figura 3-31a, indica la presencia de dos capas: una primera fina y rica en Ti, de aproximadamente 360 nm de espesor que emerge desde el sustrato, y una segunda correspondiente al TiN y que crece desde la superficie del Ti hacia la superficie con un espesor cercano a 2 μm . Convencionalmente el Ti se utiliza como una capa de anclaje para incrementar

la adherencia del TiN. Algunos autores sugieren que actúa como una intercara gradiente para evitar un cambio abrupto en la composición y la microestructura [18]. Otros postulan que el Ti se deforma plásticamente durante su crecimiento sobre un sustrato de acero así como posteriormente al depositar la capa de TiN, favoreciendo la relajación de esfuerzos residuales [45]. El mecanismo de deformación plástica se vincula a que el Ti posee un límite elástico inferior que el resto de los materiales que integran el sistema sustrato-recubrimiento.

Por otro lado, el TiN generado a partir de un proceso de deposición química a baja presión, con los parámetros expuestos en la sección 3.5.1, presenta un porcentaje máximo de concentración de nitrógeno en la superficie (~42 at.%), tal como se muestra en la figura 3-31b, el cual disminuye gradualmente hacia la intercara. La fase cúbica del TiN_x puede existir en un amplio rango composicional ($0,42 < x < 1,17$) [46]. A diferencia del TiN depositado por PVD, no hay evidencia de una capa intermedia de anclaje.

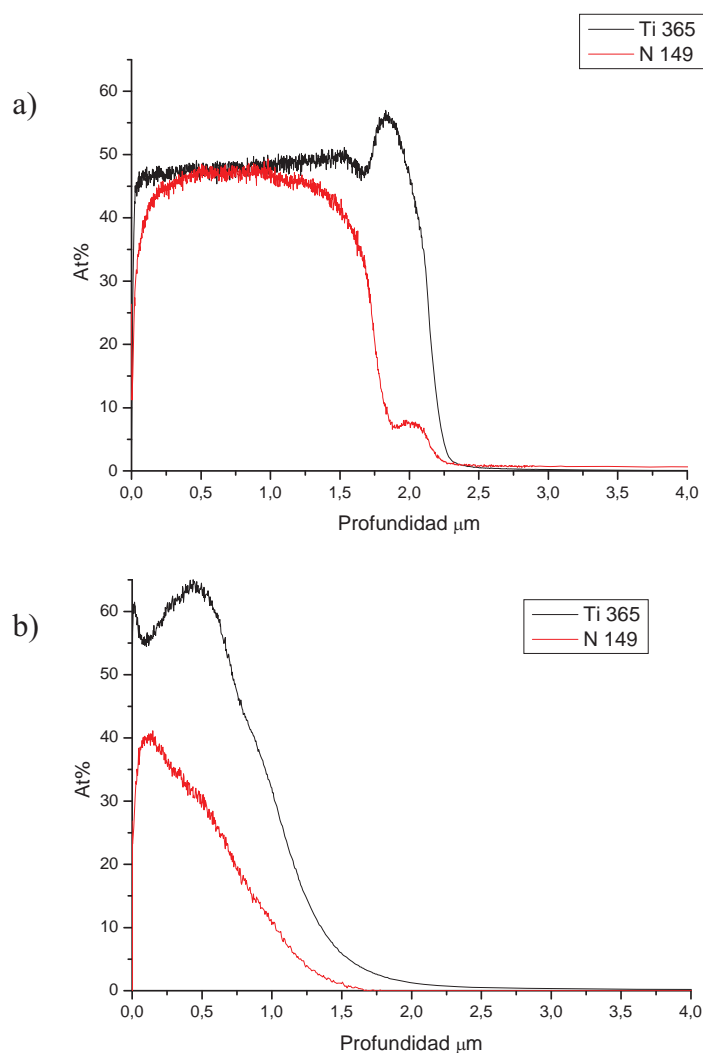


Figura 3 - 31 Perfiles de composición en profundidad adquiridos para las capas: a) TiN (PVD) y b) TiN (CVD).

En el caso del TiC, el perfil de composición indica un elevado contenido de carbono en la superficie (~49 at.%) manteniéndose constante a lo largo de una extensión de 4,5 μm (ver figura 3-32). Sin embargo a mayor profundidad, a aproximadamente 0,5 μm de la intercara con el sustrato, los perfiles de concentración de Ti y C tienden a disminuir. El carburo de titanio (TiC_x) posee una estructura cúbica centrada en las caras en un amplio rango de composición ($0,47 < x < 0,99$) [10].

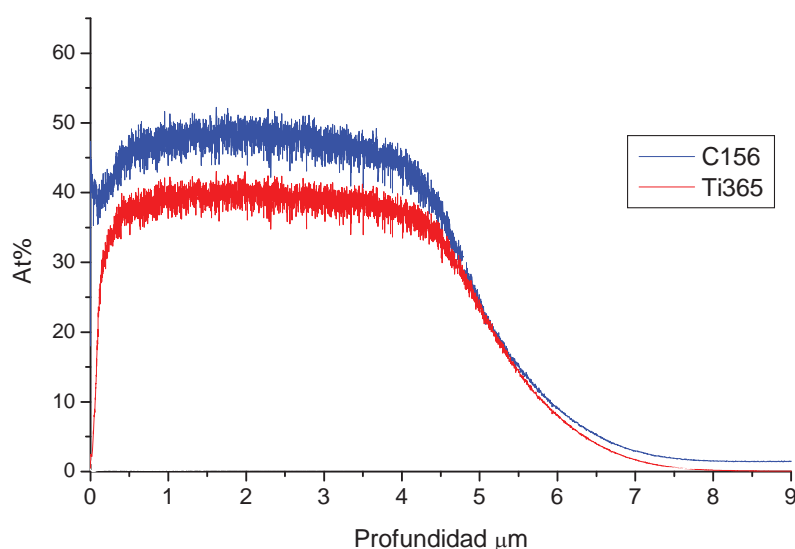


Figura 3 - 32 Perfil de composición en profundidad del recubrimiento TiC (CVD).

Finalmente, el perfil del recubrimiento carbonáceo hidrogenado, dopado con wolframio, exhibe un contenido de carbono gradiente, alcanzando un valor máximo de 70 at.% aproximadamente (figura 3-33). A partir de 800 nm de profundidad comienza a incrementar gradualmente el contenido de W (de 14 hasta 30 at.% aproximadamente) con el fin de inducir la formación de carburos. Posterior a la máxima concentración de W, comienza la capa de anclaje rica en Cr. Este perfil refleja las subdivisiones observadas dentro del recubrimiento de la figura 3-24d, indicando que dicha variación está relacionada con el perfil de composición química.

Adicionalmente, se observa que el perfil de los elementos que componen las capas PVD presentan una caída abrupta a una profundidad claramente definida, indicando así el inicio del sustrato (figuras 3-31a y 3-33). Por su parte, los recubrimientos depositados químicamente a partir de fase vapor (figuras 3-31b y 3-32) exhiben una disminución gradual en los perfiles de concentración, desde la superficie hasta llegar a difundirse en el sustrato.

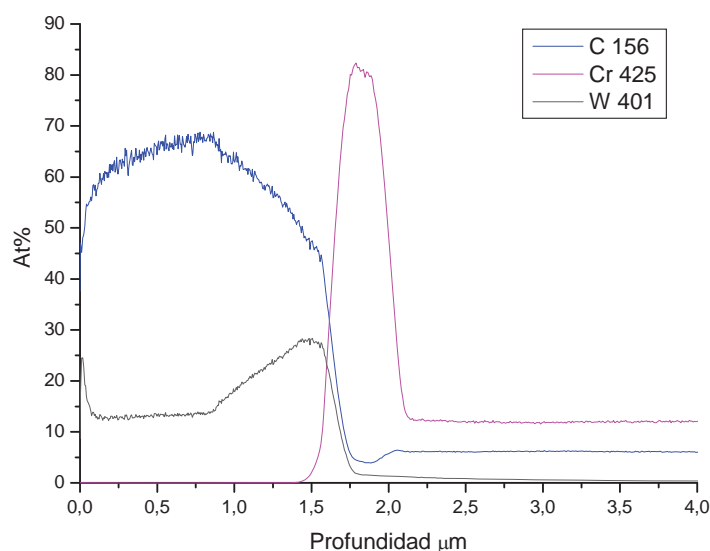


Figura 3 - 33 Perfil de composición en profundidad del recubrimiento W-C:H.

3.6.4 Caracterización cristalográfica.

Los patrones de difracción de Rayos X de los recubrimientos de TiN (PVD) y TiN (CVD) depositados sobre el acero Universal se muestran en la Figura 3-34. Pese a que ambos materiales tienen estructura cúbica, se han detectado diferencias en la orientación de los planos cristalinos. El TiN depositado por PVD presentó una fuerte orientación preferencial en el plano (111), localizado en el pico $2\theta = 36,3^\circ$ (ICDD card no. 38-14206-642). Adicionalmente, otros picos de menor intensidad se han identificado, como α -Ti y sustrato situados a $44,6^\circ$ y $39,7^\circ$ (ICDD card no. 44-1294), respectivamente. Pese a que la capa intermedia de anclaje (α -Ti) posee una orientación en el plano (002), ello no afecta la textura final del recubrimiento de TiN.

En contraparte, el TiN depositado por CVD exhibe el pico de mayor intensidad a $42,7^\circ$, lo cual corresponde a la orientación (200) (ver figura 3-34b). Adicionalmente, de forma cualitativa se observa que el nitruro de titanio resultó ser más texturizado utilizando la técnica de arco catódico reactivo que cuando se deposita químicamente a partir de fase vapor. Esto concuerda con la microestructura que se presentó en la figura 3-25. En la literatura científica se indica la existencia de cambios en la orientación preferencial cristalina del nitruro de titanio al utilizar diferentes técnicas de deposición y/o al incorporar otros elementos al recubrimiento [47-49].

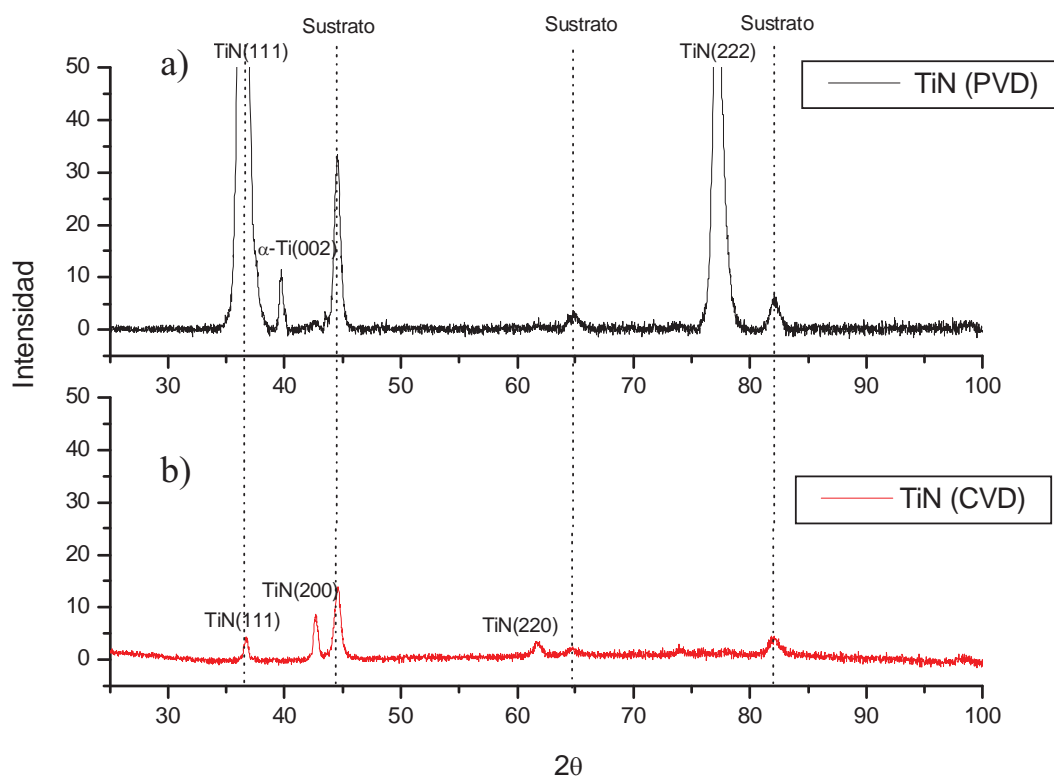


Figura 3 - 34 Patrones de difracción de sustratos de acero Universal recubiertos con a) TiN (PVD) y b) TiN (CVD). Los picos del TiN se indican en la figura con sus direcciones cristalográficas correspondientes.

El origen y la evolución de la textura del recubrimiento de nitruro de titanio no es un fenómeno comprendido en su totalidad. Skoric et al. [49] proponen que durante el crecimiento de capas finas de TiN depositadas por técnicas clásicas de PVD, los átomos de titanio son los primeros en apilarse en planos de empaquetamiento compacto, dependiendo de las condiciones locales en la superficie. Los átomos de nitrógeno ocupan entonces los sitios intersticiales octaédricos, variando en número de acuerdo a la energía que ellos posean para atravesar las barreras potenciales creadas por los aniones de titanio. La formación preferencial en el plano (111) tiene su origen en la cinética de crecimiento controlada, siendo éste el plano de empaquetamiento atómico de menor energía superficial. Los autores mencionan que dicho crecimiento preferencial puede modificarse cuando existe un bombardeo iónico continuo en la superficie de la capa. Sin embargo, existen otros factores que pueden afectar la evolución de la textura cristalina, siendo la temperatura el más relevante de ellos. En otros recubrimientos se ha observado que al depositar a baja temperatura (entre 250 y 650 °C) la orientación preferencial ocurre en el plano (111) y conforme incrementa hasta 750 °C cambia al plano (200) [50]. En este sentido, la energía elástica almacenada en la microestructura de la capa depositada por PVD, la cual se obtuvo fuera de

equilibrio térmico, provee la fuerza motriz necesaria para la recuperación térmica. Es decir, al aumentar la temperatura existe la energía suficiente para incrementar la movilidad de los átomos en la superficie, permitiendo el crecimiento en otros planos. Este fenómeno podría explicar el cambio en la tendencia del crecimiento cristalino del TiN depositado por CVD de la figura 3-34b.

Paralelamente se detectaron diferencias en el ancho y la posición del pico asociado al plano (111) en ambas capas (ver figura 3-35). Existe un parámetro cuantitativo, utilizado para perfiles asimétricos (por ejemplo figura 3-35a), que relaciona el área de un pico y su intensidad máxima. Dicho parámetro se conoce como “integral de amplitud” [12], y sus valores son de 0,46 y 0,29 para el TiN depositado por PVD y CVD, respectivamente. Esto nos indica que existe un ensanchamiento en el pico (111) del TiN (PVD), producto de un afinamiento del grano y/o distorsiones en la red cristalina. De esta forma se promueve la generación de esfuerzos compresivos intrínsecos al recubrimiento, un hecho característico de la técnica de deposición física a partir de fase vapor [12,42,47].

El primer efecto (refinamiento microestructural) concuerda con el análisis microscópico realizado en el apartado 3.6.1. En cuanto a las distorsiones, ellas deben estar relacionadas con la teoría de que el TiN depositado por PVD facilita la incorporación de los átomos de nitrógeno en los sitios intersticiales, lo que contribuye a la expansión de la red cristalina [47]. Esto último se verificó mediante la estimación del cociente N:Ti extraído del perfil de composición química de ambos recubrimientos. Nuevamente, el TiN depositado por PVD posee el valor más elevado, 1,01 frente a 0,73 del CVD, lo que indica una mayor concentración de átomos de nitrógeno en el primer caso.

De igual manera, el desplazamiento del pico (111) del TiN (PVD) hacia un ángulo menor, ver figura 3-35, debe estar correlacionado con la existencia de esfuerzos de compresión de mayor magnitud [47]. Dichas tensiones no se observan para la capa depositada por CVD ya que en este caso se da un fenómeno de relajación producto de un aumento en la temperatura superficial del sustrato durante el proceso de deposición por CVD.

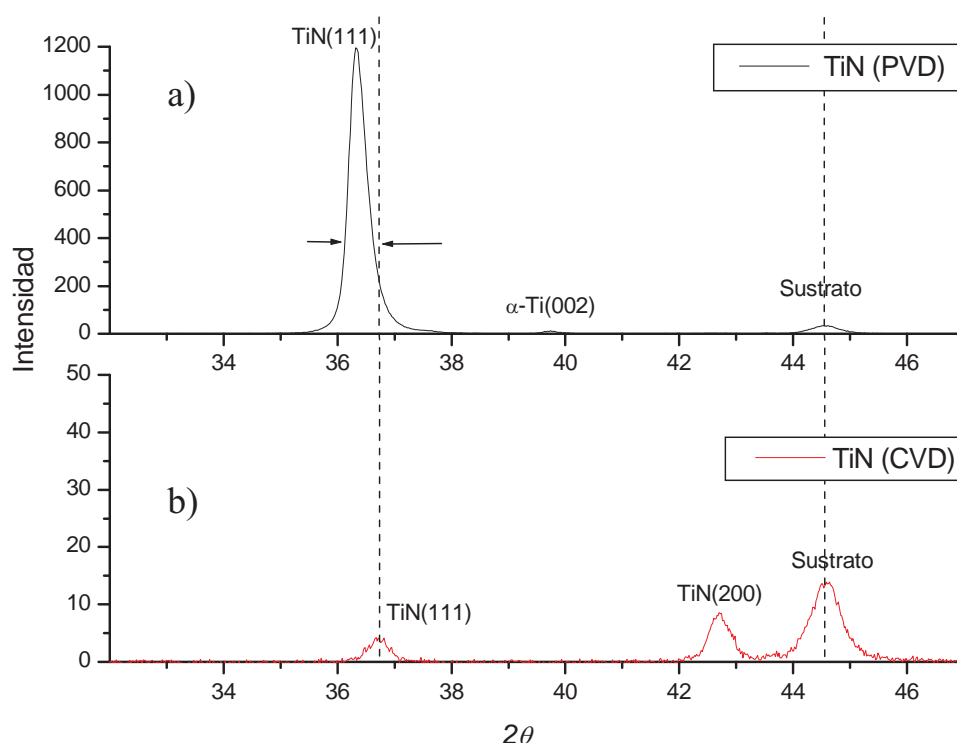


Figura 3 - 35 Patrones de difracción de sustratos de acero Universal recubiertos con a) TiN (PVD) y b) TiN (CVD). Los picos del TiN se indican en la figura con sus direcciones cristalográficas correspondientes.

La figura 3-36 muestra el difractograma del TiC depositado por CVD sobre un sustrato de acero Universal. Los picos obtenidos concuerdan con la superposición de los correspondientes al TiC (ICDD card no. 32-1383), donde el pico de mayor intensidad ($2\theta = 60,5^\circ$) se registra en el plano (220). Este resultado es similar al indicado por Bunshah y Raghurman [51], quienes mostraran que recubrimientos de TiC con una orientación (220) se pueden obtener en un rango de temperaturas de deposición entre 520 y 1080 °C.

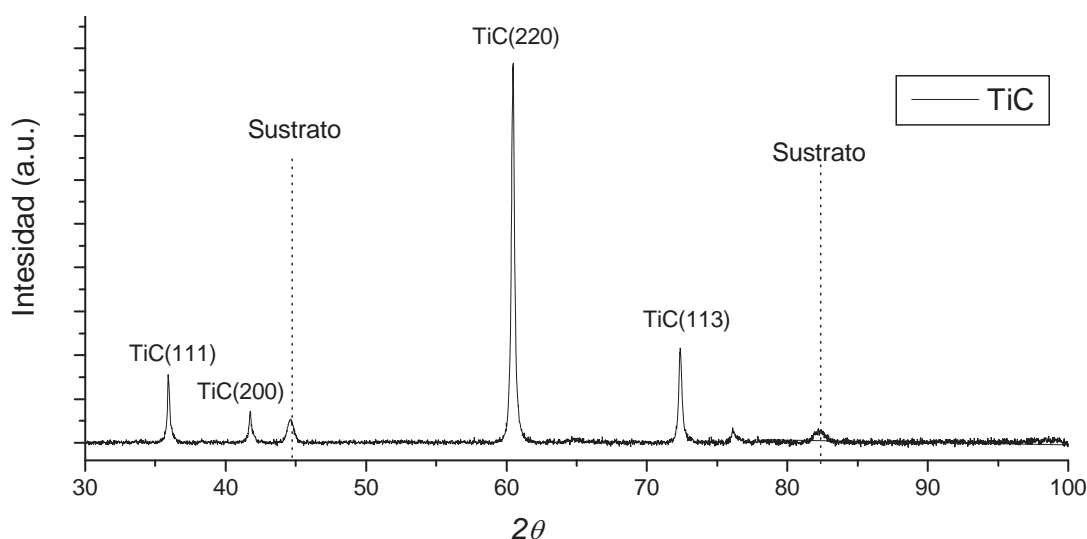


Figura 3 - 36 Patrones de difracción del acero Universal recubierto con TiC (CVD).

A partir de la figura 3-25d se ha observado el carácter amorfo de la capa de W-C:H. Sin embargo el patrón de difracción exhibió un pico que indica la presencia de estructuras cristalinas dentro del recubrimiento (figura 3-37). Convencionalmente, la estructura de las capas finas Me-C:H se caracteriza por la presencia de aglomerados embebidos en una matriz amorfa (a-C:H) [28]. Cuando se utilizan metales formadores de carburos (por ejemplo wolframio o titanio), la presencia de cristales de carburos pueden ser detectados en el recubrimiento. Por el contrario, si el metal utilizado no es un formador de carburo (por ejemplo oro o plata), el metal puro se segrega en la matriz amorfa.

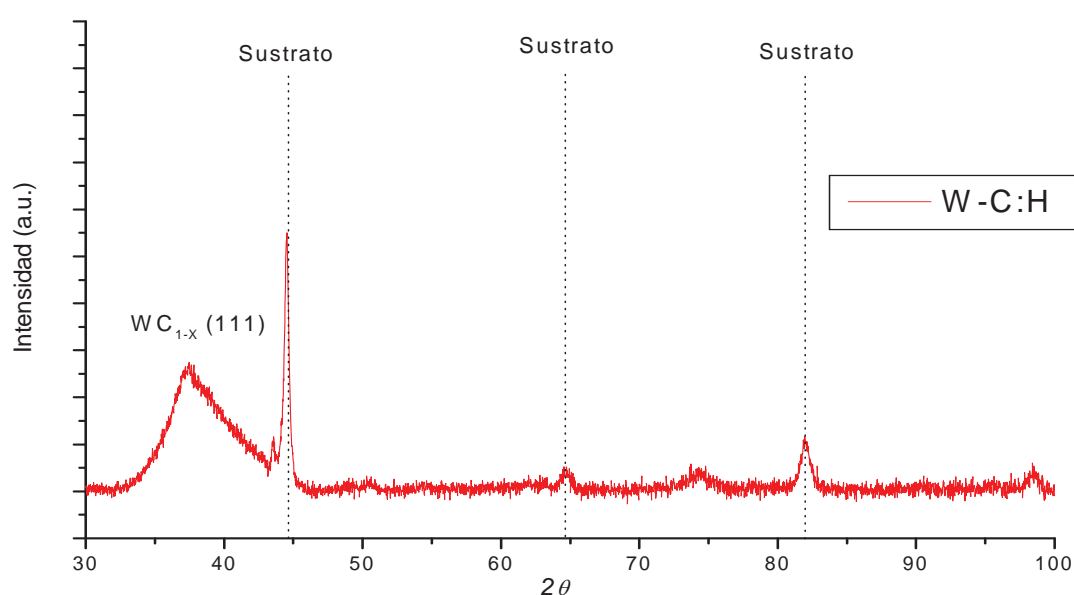


Figura 3 - 37 Patrones de difracción del acero Universal recubierto con W-C:H (PVD).

De acuerdo al perfil de composición del W-C:H, que se muestra en figura 3-33, en la intercara Cr-recubrimiento se detecta la mayor concentración de W (~30 at.%). En este caso, el pico $2\theta = 37,9^\circ$ puede estar vinculado al plano (111), identificado como una reflexión de la estructura cúbica del carburo de wolframio WC_{1-x} [28,52]. Este carburo es conocido por ser metaestable a temperatura ambiente. Bewilogua et al. [28] han determinado la presencia de aglomerados microcristalinos de WC_{1-x} embebidos en una matriz amorfa a-C:H, fenómeno que ha sido vinculado por otros autores al uso de cátodos de wolframio [26]. Sin embargo, en este estudio se utilizaron cátodos de WC, a los que Strondl et al. [27] les atribuyen la formación de una estructura laminar, donde las zonas oscuras de la capa gradiente son ricas en WC homogéneamente distribuido en forma de cintas (*ribbons*), en lugar de nanocristales. La estructura laminar es claramente visible en el detalle presentado en la figura 3-24d.

3.6.5 Dureza intrínseca del recubrimiento.

Mediante la técnica de indentación instrumentada se obtuvo la variación de la dureza respecto a la profundidad de penetración para cada muestra (ver figuras 3-38 a 3-40). En el caso de los recubrimientos de nitruro de titanio se aprecia una meseta o “plateau” con los valores más elevados de dureza registrados a una profundidad de penetración de entre 5 y 10% del espesor de la capa, tal como se presentan en la tabla 3 - 15.

Tabla 3 - 15 Valores intrínsecos de dureza de los recubrimientos.

	H (GPa)
TiN (PVD)	$30,9 \pm 1,9$
TiN (CVD)	$23,0 \pm 1,3$
TiC (CVD)	$30,6 \pm 9,1$
W-C:H (PVD)	$7,6 \pm 1,5$

La dureza intrínseca de la capa TiN (PVD) es sensiblemente mayor que la de TiN (CVD), tal como se observa en la figura 3-38. En este sentido, las correlaciones antes mencionadas entre el afinamiento de grano columnar¹ y las distorsiones producto de la incorporación de átomos de nitrógeno reflejadas en el ensanchamiento del pico de difracción, dan como resultado un incremento en el nivel de esfuerzos compresivos. Por lo tanto, es de esperar que la dureza del TiN depositado por arco catódico reactivo tienda a ser mayor que la de la capa depositada químicamente a partir de fase vapor. Estos resultados están completamente de acuerdo con los presentados por Quinto et al. [47], en referencia a la mayor dureza y los esfuerzos residuales en compresión de un recubrimiento de TiN depositado por PVD respecto a los exhibidos por recubrimientos de la misma composición pero depositados por CVD.

¹ El bombardeo con partículas de alta energía introducen defectos en las redes cristalinas dando como resultado distorsiones en cada grano. Si los bordes de grano son fuertes (libres de vacíos), los esfuerzos internos son transmitidos a los granos vecinos inhibiendo mutuamente su expansión volumétrica [47].

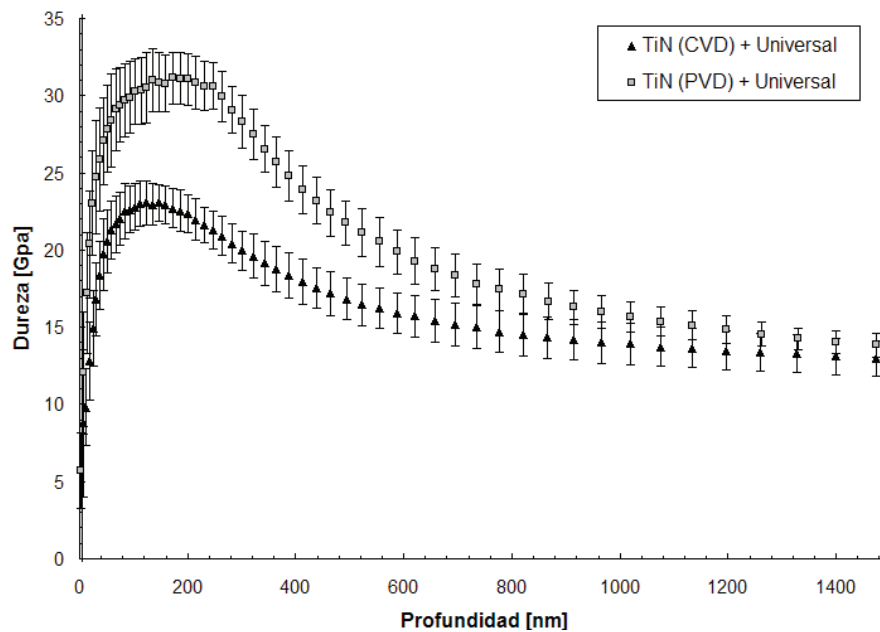


Figura 3 - 38 Perfiles de dureza en función del desplazamiento, obtenidos por indentación instrumentada, para los sistemas TiN (PVD)+Universal y TiN (CVD)+Universal.

Por otro lado, el sistema TiC + Universal presenta un perfil cuyas durezas muestran valores muy dispersos (figura 3-39), y en especial en torno al 10% del espesor de la capa (aún cuando se han eliminado aquellas indentaciones defectuosas, ver figura A1-1 del Anexo 1). En este caso, se ha analizado la integridad de las huellas consideradas en la medición, de las cuales se adquirieron imágenes por microscopía confocal sin mostrar evidencias de agrietamiento superficial (ver figura A1-2 del Anexo 1). Así, la dispersión en la dureza del TiC puede estar vinculada a micromecanismos de fisuración de columnas por debajo de la indentación, donde algunos autores han indicado grietas transcolumnares para capas de gran espesor depositadas sobre aceros de herramienta [53].

Finalmente, en todos los casos se registró una disminución en el valor de la dureza con la profundidad de penetración para los tres sistemas comentados. Para el caso de TiN (PVD) + Universal y TiN (CVD) + Universal dicha caída se evidenció en el rango de 210 - 300 nm de profundidad, justo donde inicia el efecto del sustrato. Por su parte, para el TiC (CVD) + Universal, la dureza comenzó a disminuir a partir de 1200 nm aproximadamente, fenómeno que se atribuye al mayor espesor de la capa.

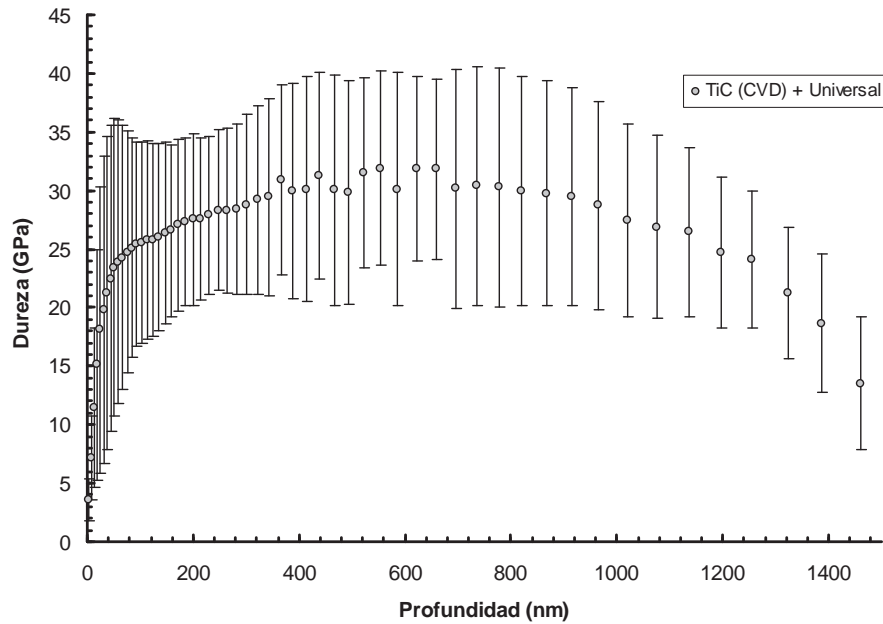


Figura 3 - 39 Perfil de dureza en función del desplazamiento del sistema TiC(CVD)+Universal.

En contraparte, la capa carbonacea hidrogenada, dopada con wolframio, exhibió el valor más bajo de dureza en la superficie (figura 3-40). Esto está vinculado a la incorporación de hidrogeno, tal como se ha descrito en la sección 3.4.3. Asimismo, a una profundidad aproximada de 800 nm la dureza alcanza un valor de saturación, coincidiendo con el perfil de composición que indica la presencia de una capa rica en carburos de wolframio. Sin embargo, a este nivel de profundidad también cabe esperar una influencia significativa del acero de herramienta para trabajo en frío (sustrato).

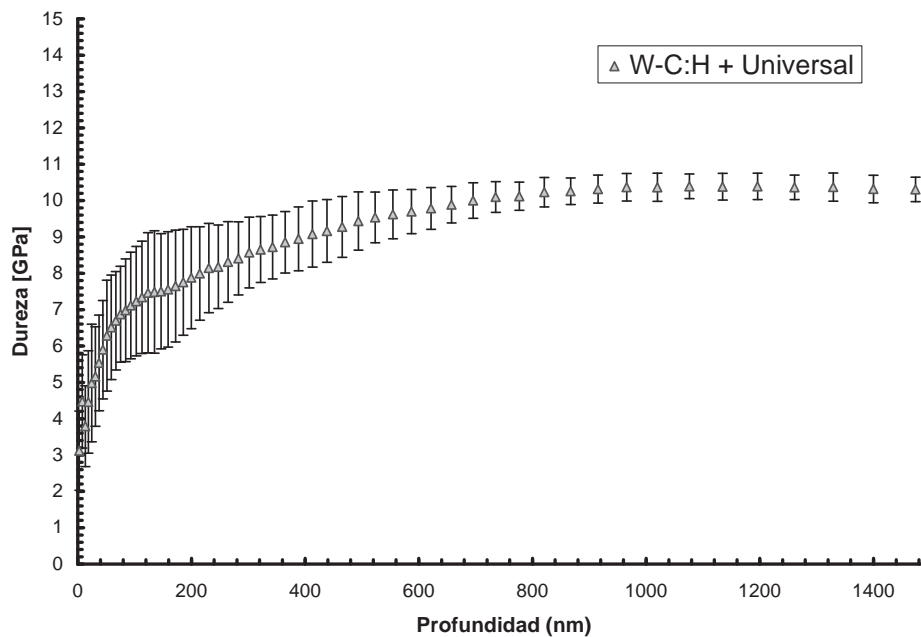


Figura 3 - 40 Perfil de dureza en función del desplazamiento del sistema W-C:H + Universal.

3.6.6 Resistencia al rayado.

Según los resultados expuestos en la tabla 3-16, la adherencia entre el sustrato de acero Universal y los cuatro recubrimientos se puede considerar satisfactoria, debido a que el rango de cargas críticas para la delaminación están dentro del valor mínimo requerido convencionalmente para recubrimientos en herramientas de corte [1].

Tabla 3 - 16 Valores de carga crítica la aparición de daño producto del ensayo de rayado.

	L_{C1} (N) Aparición de daño cohesivo	L_{C2} (N) Aparición del sustrato	L_{C3} (N) Delaminación acusada del recubrimiento
TiN (PVD) + Universal	26 ± 3	54 ± 11	87 ± 5
TiN (CVD) + Universal	37 ± 5	76 ± 4	> 130
TiC (CVD) + Universal	24 ± 1	28 ± 1	46 ± 5
W-C:H (PVD) + Universal	33 ± 6	51 ± 11	103 ± 3

Recubrimientos TiN (PVD), TiN (CVD) y TiC (CVD).

En términos de mecanismos de daño, inicialmente los sistemas TiN (PVD), TiN (CVD) y TiC (CVD) depositados sobre el acero Universal parten de un mismo tipo de daño cohesivo denominado “grietas de tensión” (figuras 3-41a, 3-41d y 3-41g), las cuales se ubican en la periferia del canal de rayado y cuyo origen ha sido atribuido principalmente a dos fenómenos [54]. El primero se puede describir en términos del apilamiento de material delante del indentador, por efecto de la deformación del sustrato, causando en el recubrimiento un mecanismo de flexión que induce esfuerzos de tensión en la superficie de la capa. El segundo fenómeno es la fricción tangencial entre la punta de diamante y el recubrimiento, la cual contribuye a que el esfuerzo radial sea máximo no sólo delante del indentador sino también a los costados del mismo.

Al incrementar la carga aplicada bajo sollicitaciones de contacto deslizante, las diferencias en los mecanismos de daño entre los tres sistemas sustrato-recubrimiento se hacen evidentes en términos de la aparición del sustrato. En este sentido, el TiN depositado por PVD presenta

pequeños “desconches” en la periferia del rayado, así como una densificación de grietas de tensión dentro del canal (figura 3-41b). Los desconches podrían estar asociados a que existe una diferencia entre la recuperación elástica del acero y la del recubrimiento cerámico. Este comportamiento suele manifestarse detrás del indentador justo después de su paso, es decir, en el instante en que el sistema se descarga [54,55]. Así, producto de dicha diferencia elástica, se generan esfuerzos residuales en la capa que tienden a liberarse produciendo grietas pasantes en el recubrimiento. Sin embargo, si previamente la capa estaba agrietada (por ejemplo fisuras tensiles), entonces los esfuerzos residuales tienden a convertirse en esfuerzos de cizalla que actúan en la intercara sustrato-recubrimiento, siendo estos últimos los que promueven la propagación de fisuras en dicha zona, y eventualmente el desconche. El mecanismo de delaminación en la periferia del canal de rayado también fue evidente en el sistema TiC (CVD)+Universal (figura 3-41h). Sin embargo, en este sistema ocurrió para una carga crítica dos veces menor que la requerida para el constituido por TiN (PVD) + Universal.

En cuanto al sistema TiN (CVD) + Universal, el sustrato es visible únicamente dentro del canal de rayado y siguiendo la morfología de las grietas de tensión (figura 3-41e y 3-41f). Esta descripción podría corresponder al mecanismo de daño conocido como “pandeo” (*buckling*) [55]. Este mecanismo de fallo se asocia a la concentración de esfuerzos en defectos localizados en la intercara sustrato-recubrimiento, en este caso producto del apilamiento de material delante del indentador, originando una pequeña separación entre el sustrato y la capa sin ser visible desde la superficie. Inmediatamente después, la punta de diamante se desplaza por encima del defecto de separación aplastando el recubrimiento dentro del canal de rayado. De esta forma se generan desconches longitudinales orientados perpendicularmente al surco de rayado, tal como se muestra en la figura 3-41f. Cabe destacar que el sustrato requiere de un nivel de carga muy elevado (76 N) para su observación inicial, y la delaminación del más del 50% no se aprecia para el rango de cargas evaluadas (hasta valores de 130 N).

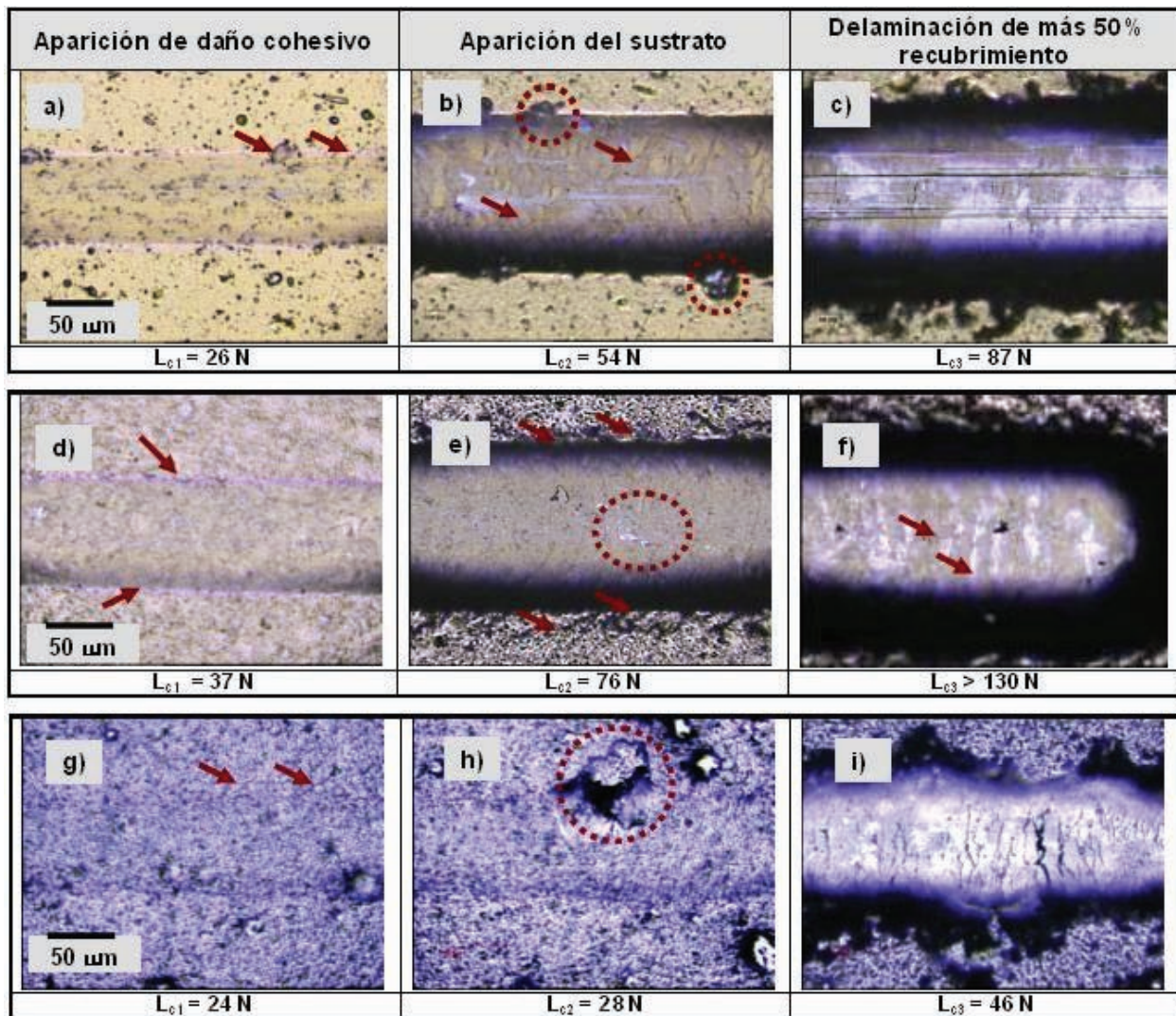


Figura 3 - 41 Micrografías de los canales de rayado y daños críticos observados en los sistemas: (a-c) TiN (PVD) + Universal; (d-f) TiN(CVD) + Universal; y (g-i) TiC + Universal.

Recubrimiento W-C:H.

En cuanto a los mecanismos de daño correspondientes al sistema W-C:H + Universal, se destacaron algunas diferencias respecto a los descritos previamente, a saber:

- Daño cohesivo: se inició con la aparición de grietas tensiles dentro del canal de rayado, y casi simultáneamente el daño evolucionó a grietas radiales emergentes en la periferia del surco (figura 3-42a). En algunos casos estas últimas se propagaron hasta 6 mm de distancia desde su origen (figura 3-43a). Adicionalmente, el sensor de emisión acústica (trazo color lila) registró una saturación de ruido coincidiendo con la detección de estas grietas radiales en la superficie del recubrimiento (figura 3-42).

- Aparición del sustrato: se evidenció en términos de dos tipos de desconche. El primero observado dentro del canal de rayado y que correspondería al descrito como desconche por pandeo. El segundo asociado a las grietas radiales descritas previamente. En las figuras 3-42b y 3-43b se visualizan ambos mecanismos de daño, donde adicionalmente se intuye que la grieta radial tiende a propagarse dentro del sustrato, tal como se observa en la superficie donde el recubrimiento ya ha delaminado.
- Delaminación de más del 50% del recubrimiento: ocurrió para cargas de rayado muy elevadas (> 100 N). A este nivel de carga crítica (L_{c3}), la saturación en la emisión acústica bajó drásticamente (figura 3-42c).

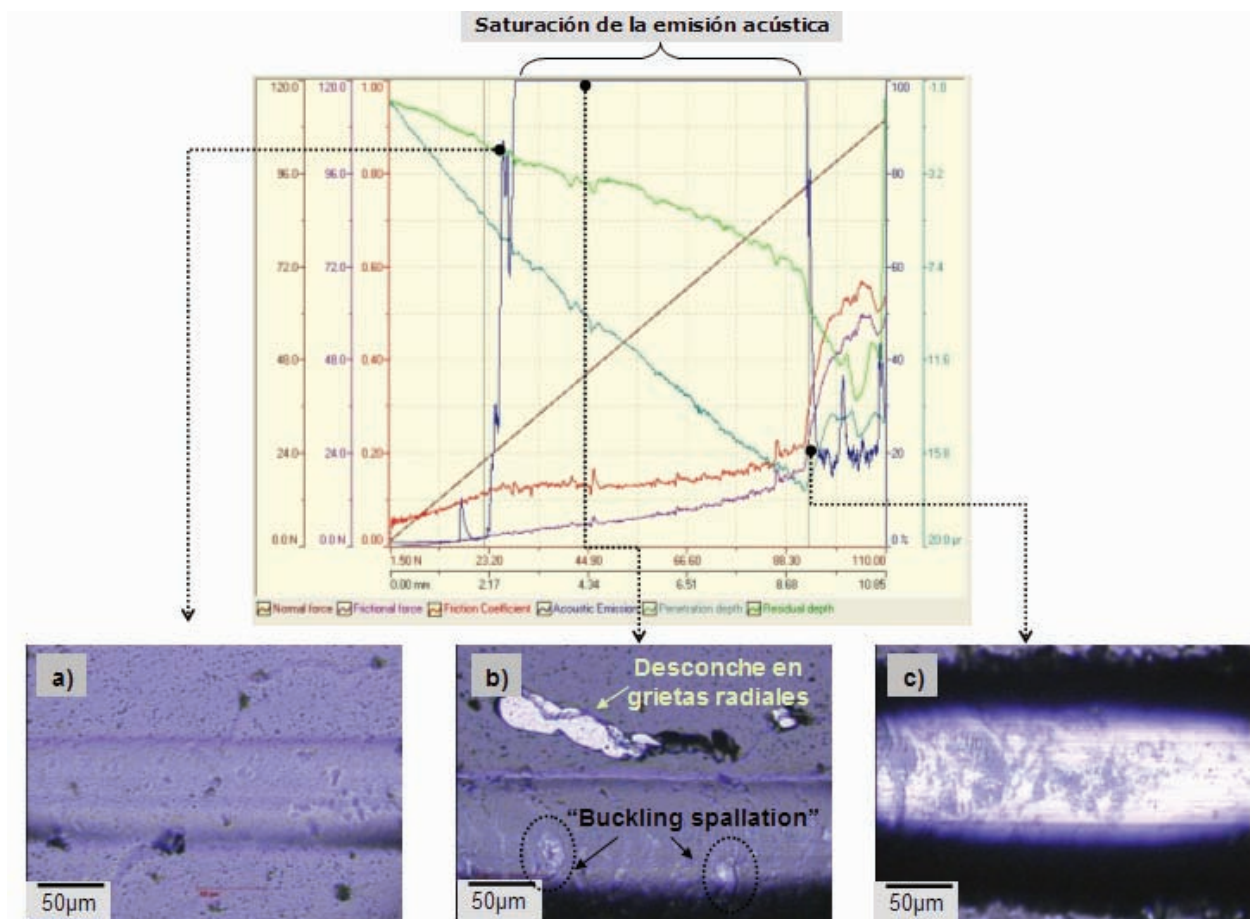


Figura 3 - 42 Evolución del daño generado por un ensayo de rayado sobre la superficie del sistema W-C:H + Universal, donde se observa: a) grietas radiales en la periferia y tensiles dentro del canal, b) inicio del desconche y c) delaminación en más de un 50% de la sección superficial del canal de rayado.

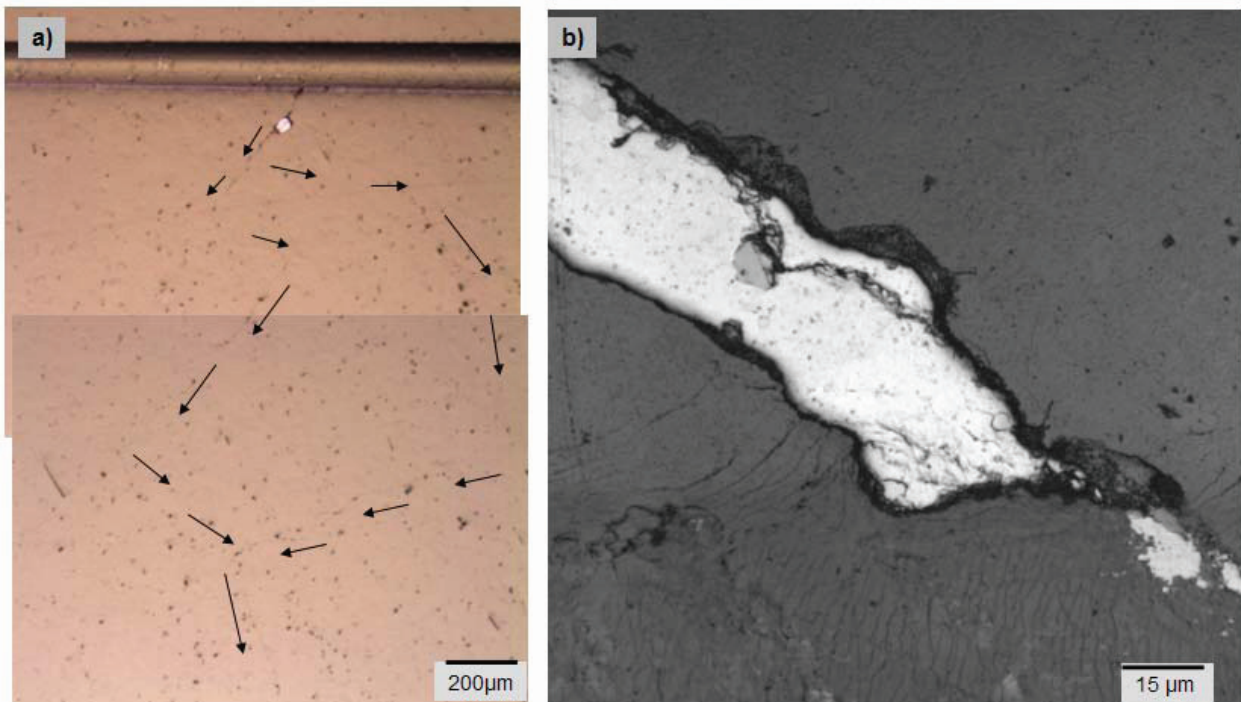


Figura 3 - 43 a) Propagación acusada de la grieta radial y b) desconche de la capa a partir de una grieta radial en la proximidad del canal de rayado.

Como prueba adicional, con la finalidad de comprender la interacción del daño generado en las capas y en el sustrato, se realizó un ensayo de rayado sobre la superficie desnuda del acero Universal, aplicando una carga incremental de 1 hasta 150 N, conservando los parámetros de velocidad descritos en la tabla 3-11. El resultado de esta prueba fue la fisuración de un gran número de carburos primarios dentro y fuera del canal de rayado. Específicamente, se observaron grietas radiales en los carburos ubicados en la periferia del canal (figura 3-44a). Sin embargo, no existió una propagación acusada hacia la matriz (figura 3-44b). En este caso, la saturación acústica podría atribuirse a la fisuración de los carburos primarios, debido a que ocurre prácticamente durante todo el proceso de rayado.

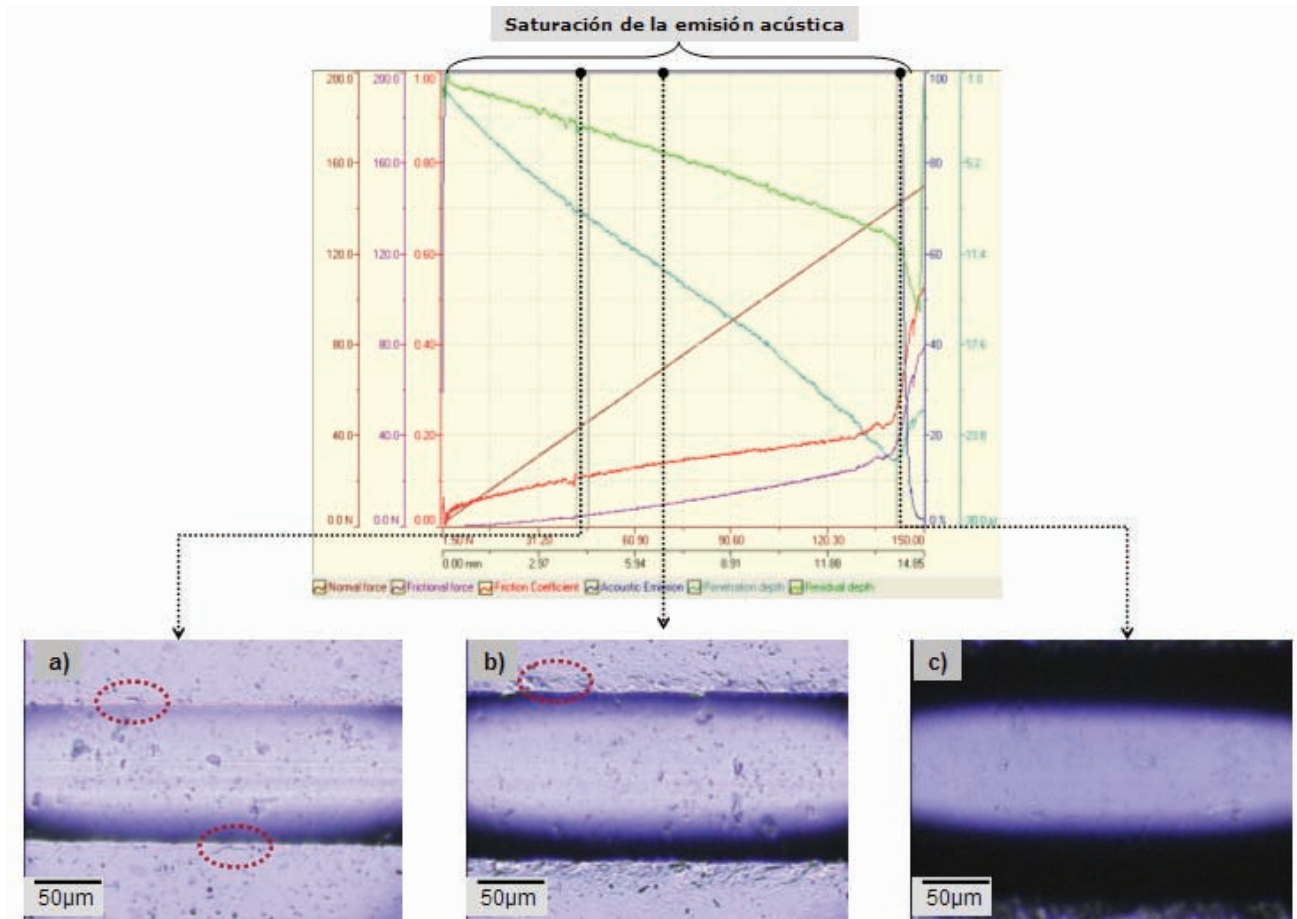


Figura 3 - 44 Evolución del daño generado por un ensayo de rayado sobre la superficie del acero Universal desnudo, donde se observa grietas radiales en los carburos ubicados en la periferia del canal.

3.7 REFERENCIAS.

1. HOGMARK S., JACOBSON S., LARSSON M. *Design and evaluation of tribological coatings*. Wear 246 (2000) 20-33.
2. HOLLECK H. *Material selection for hard coatings*. The Journal of Vacuum Science and Technology A 4 (1986) 2661-2669.
3. ASM International Handbook Committee. *Friction, Lubrication, and Wear Technology*. ASM Handbook Volume 18, ASM International, Materials Park, Ohio, USA (1992).
4. OHRING M. *Materials Science of Thin Films*. Second edition, Academic Press, London, UK (2002).
5. VETTER J. *Vacuum arc coatings for tools: potential and application*. Surface and Coatings Technology 76-77 (1995) 719-724.
6. ANDERS A. *Approaches to rid cathodic arc plasmas of macro- and nanoparticles: a review*. Surface and Coatings Technology 120-121 (1999) 319-330.
7. ALI M., HAMZAH E., QAZI I., TOFF M. *Effect of cathodic arc PVD parameters on roughness of TiN coating on steel substrate*. Current Applied Physics 10 (2010) 471-474.
8. WASA K., HAYAKAWA S. *Handbook of sputter deposition technology: principles, technology and applications*. Noyes Publications, New Jersey, USA (1992).
9. CENTRO DE INGENIERÍA AVANZADA DE SUPERFICIES, AIN. *Módulo recubrimientos por PVD: fundamentos y aplicaciones*. VII Curso de ingeniería de superficies, Pamplona, España (2007).
10. PIERSON H. *Handbook of chemical vapor deposition (CVD): principles, technology and applications*. Noyes Publications, New Jersey, USA (1992).

11. TRATAMIENTOS TÉRMICOS CARRERA, TTC. *Catálogo de recubrimientos avanzados: Deposición Química en Fase Vapor CVD*. Sabadell, España (1992).
12. MAYRHOFFER P.H., MITTERER C., HULTMAN L., CLEMENS H. *Microstructural design of hard coatings*. Progress in Materials Science 51 (2006) 1032-1114.
13. PASHLEY D., STOWELL M. *Nucleation and growth of thin films as observed in electron microscope*. The Journal of Vacuum Science and Technology 3 (1965) 156-166.
14. RHEAD G. *Probing surface properties with absorbed metal monolayers*. The Journal of Vacuum Science and Technology 13 (1976) 603-608.
15. LEWIS B., ANDERSON J.C. *Nucleation and growth of thin films*. Academic Press, London, UK (1978).
16. VENABLES J., SPILLER G., HANDBÜCKEN M. *Nucleation and growth of thin films*. Reports on Progress in Physics 47 (1984) 339-459.
17. THORNTON J. *High rate thick film growth*. Annual Review of Materials Science 7 (1977) 239-260.
18. ZHANG S., ZHU W. *TiN coating of tool steels: a review*. Journal of Materials Processing Technology 39 (1993) 165-177.
19. TRATAMIENTOS TÉRMICOS CARRERAS. *Módulo de aplicaciones industriales de los recubrimientos CVD*. VII Curso de ingeniería de superficies, Pamplona, España (2007).
20. PAGE T., KNIGHT J. *Factors affecting the tribological behaviour of thin hard TiN and TiC coatings*. Surface and Coatings Technology 39 - 40 (1989) 339-354.
21. STANISLAV J., SIKAC J., CERMAK M. *Properties of magnetron-deposited polycrystalline TiN layers*. Thin Solid Films 191 (1990) 255.

22. HAINSWORTH S., UHURE N. *Diamond like carbon coatings for tribology: production techniques, characterisation methods and applications*. International Materials Reviews 52 (2007) 153-174.
23. LIU Y, ERDEMIR A. MELETIS EI. *An investigation of the relationship between graphitization and frictional behavior of DLC coatings*. Surface and Coatings Technology 86 (1996) 564-568.
24. ERDEMIR A. *The role of hydrogen in tribological properties of diamond-like carbon films*. Surface and Coatings Technology 146 (2001) 292-297.
25. ERDEMIR A., DONNET C. *Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects*. Journal of Physics D: Applied Physics 39 (2006) R311- R327.
26. STRONDL C., VAN DER KOLK G.J, HURKMANS T., FLEISCHER W., TRINH T., CARVALHO N.M., DE HOSSON J.TH.M. *Properties and characterization of multilayers of carbides and diamond-like carbon*. Surface and Coatings Technology 142-144 (2001) 707-713.
27. STRONDL C., CARVALHO N.M., DE HOSSON J.TH.M., VAN DER KOLK G.J. *Investigation on the formation of tungsten carbide in tungsten-containing diamond like carbon coatings*. Surface and Coatings Technology 162 (2003) 288-293.
28. BEWILOGUA K., WITTORF R., THOMSEN H., WEBER M. *DLC based coatings prepared by reactive D.C. magnetron sputtering*. Thin Solid Films 447-448 (2004) 142-147.
29. YAO N. *Focused Ion Beam systems: basics and applications*. Cambridge University Press, Cambridge, UK (2007).
30. ISHITANI T., OHYA K. *Comparison in spatial spreads of secondary electron information between Scanning Ion and Scanning Electron Microscopy*. Scanning 25 (2003) 201-209.
31. ZELENY R., GONZÁLEZ C. *Metrología dimensional*. McGraw-Hill, Distrito Federal, México (1999).

32. JIS (Japanese Industrial Standard). *Methods of surface roughness analysis and display*. Designation: JIS B 0601 (1994).
33. PAYLING R., JONES D., BENGSTON A. *Glow discharge optical emission spectroscopy*. Ed. Wiley and Sons, Chichester, West Sussex, UK (1997).
34. CENTRO DE INGENIERÍA AVANZADA DE SUPERFICIES, AIN. *Módulo de análisis de composición superficial: Espectroscopia GD-OES*, VII Curso de Ingeniería de Superficies. Pamplona, España (2007).
35. ALBELLA J.M., CINTAS A.M., MIRANDA T., SERRATOSA J.M. *Introducción a la ciencia de materiales: técnicas de preparación y caracterización*. Textos Universitarios No. 20 C.S.I.C., Madrid, España (1993).
36. OLIVER W., PHARR G. *Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology*. Journal of Materials Research 19 (2004) 3-20.
37. BROTZEN, F. *Evaluation of mechanical properties of thin films*. Surface Engineering ASM Handbook, Volume 5, ASM International, Materials Park, Ohio USA (1992) 642-646.
38. SNEDDON, I. *The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile*. International Journal of Engineering Science 3 (1965) 47-57.
39. KING, R.B. *Elastic analysis of some punch problems for a layered medium*. International Journal of Solids and Structures 23 (1987) 1657-1664.
40. ASTM Standard Test Method. *Adhesion strength and mechanical failure modes of ceramic coatings by quantitative single point scratch testing*. Designation: C 1624-05 (2005).
41. STEINMANN P.A., TARDY Y., HINTERMANN H.E. *Adhesion testing by the Scratch Test Method: the influence of intrinsic and extrinsic parameters on the critical load*. Thin Solid Films 154 (1987) 333-349.

42. CARVALHO N.J.M., ZOESTBERGEN E., KOOI B.J., HOSSON J.T.M. *Stress analysis and microstructure of PVD monolayer TiN and multilayer TiN/(Ti,Al)N coatings*. Thin Solid Films 429 (2003) 179-189.
43. SHIAO M., SHIEU F. *A formation mechanism for the macroparticles in arc ion-plated TiN films*. Thin Solid Films 386 (2001) 27-31.
44. MÜNZ W-D., LEWIS D.B., CREASEY S., HURKMANS T., TRINH T., IJZENDORN W. *Defects in TiN and TiAlN coatings grown by combined cathodic arc/unbalanced magnetron technology*. Vacuum 46 (1995) 323-330.
45. LEONI M., SCARDI P., ROSSI S., FEDRIZZI L., MASSIANI Y. *(Ti,Cr)N and Ti/TiN PVD coatings on 304 stainless steel substrates: texture and residual stress*. Thin Solid Films 345 (1999) 263-269.
46. WRIEDT H.A., MURRAY J.L. *The N-Ti (Nitrogen-Titanium)*. Bulletin of Alloy Phase Diagrams 8 (1987) 378-388.
47. QUINTO D., WOLFE G., JINDAL C. *High temperature microhardness of hard coatings produced by physical and chemical vapor deposition*. Thin Solid Films 153 (1987) 19-36.
48. CAIRNEY J.M., HARRIS S.G., MUNROE P.R., DOYLE E.D. *Transmission electron microscopy of TiN and TiAlN thin films using specimens prepared by focused ion beam milling*. Surface and Coatings Technology 183 (2004) 239-246.
49. SKORIC B., KAKAS D., BIBIC N., RAKITA M. *Microstructural studies of TiN coatings prepared by PVD and IBAD*. Surface Science 566-568 (2004) 40-44.
50. WOLFE D., SINGH J. *Titanium carbide coatings deposited by reactive ion beam-assisted, electron beam-physical vapor deposition*. Surface and Coatings Technology 124 (2000) 142-153.
51. BUNSHAH R.F., RAGHURAM J. *Activated reactive evaporation process for high rate deposition of compounds*, The Journal of Vacuum Science and Technology 9 (1972) 1385-1388.

52. CORBELLA C., PASCUAL E., ONCINS G., CANAL C., ANDUJAR J., BERTRAN E. *Composition and morphology of metal-containing diamond-like carbon films obtained by reactive magnetron sputtering*. Thin Solids Films 482 (2005) 293-298.
53. JAYARAM V., BHOWMICK S., XIE Z-H., MATH S., HOFFMAN M., BISWAS S.K. *Contact deformation of TiN coatings on metallic substrates*. Materials Science and Engineering A 423 (2006) 8-13.
54. BULL S.J., *Failure modes in scratch adhesion testing*. Surface and Coatings Technology 50 (1991) 25-32.
55. BULL S.J., *Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test*. Tribology International 30 (1997) 491-498.

CAPÍTULO IV

Contacto por indentación esférica.

Una de las prácticas más habituales para evaluar el comportamiento bajo sollicitaciones de contacto en materiales duros consiste en seguir un protocolo experimental basado en la teoría de Hertz. El uso de la indentación esférica ha demostrado ser una técnica óptima para adquirir curvas de presión-deformación, así como para evaluar la evolución de daño asociado a un incremento de carga o de número de ciclos. En este estudio, los protocolos convencionales para evaluar materiales homogéneos y frágiles han sido adaptados para analizar semi-cuantitativamente diferentes sistemas integrados por aceros de herramienta recubiertos con capas cerámicas finas de alta dureza. Si bien es cierto que las soluciones analíticas propuestas para un problema de contacto clásico hertziano no son directamente aplicables a materiales compuestos, los parámetros experimentales definidos como presión de indentación y deformación sí pueden ser utilizados como variables comparativas para evaluar el comportamiento global del sistema sustrato-recubrimiento. Así, en este trabajo la indentación esférica se utiliza como una herramienta para investigar y parametrizar la evolución fenomenológica de diferentes mecanismos de daño emergentes en el recubrimiento, el sustrato y/o la intercara, específicamente cuando éstos se exponen a sollicitaciones de contacto repetitivo. En este sentido, la naturaleza química, la arquitectura y/o la configuración microestructural, tanto de la capa cerámica como del acero de herramienta, son variables de especial interés debido a la necesidad por distinguir a través de un método experimental la mejor combinación de ellas. Esto es particularmente cierto si se toma en consideración que en el mercado existe una gama amplia de materiales que pueden ser potencialmente destinados a la fabricación de herramientas de conformado. Cabe mencionar que la estimación de los esfuerzos máximos principales (por ejemplo tensión, cizalla o compresión) vinculados a las propiedades mecánicas intrínsecas del recubrimiento o del sustrato como entes individuales (por ejemplo resistencia a la rotura del recubrimiento o el esfuerzo de tensión superficial necesario para la nucleación de grietas en los carburos primarios del sustrato), quedan fuera del alcance de esta tesis doctoral.

Al inicio de este capítulo se describen los aspectos teóricos básicos del contacto hertziano. La presentación de ellos se centra en los principales mecanismos de daño que ocurren tanto en el régimen elástico (para un material frágil) como en el régimen plástico (materiales con comportamiento elasto-plástico). Posteriormente, se describe cómo técnicas basadas en la indentación esférica se han implementado en sistemas sustrato dúctil - recubrimiento duro para estimar principalmente las propiedades intrínsecas del recubrimiento, sin considerar características específicas del sustrato (por ejemplo tratamientos térmicos realizados previos a la deposición o la configuración microestructural). Ello pone en evidencia el escaso número de trabajos en los cuales se evalúa la respuesta global del conjunto sustrato-recubrimiento como un único sistema. En el último apartado de este capítulo se expone la metodología de indentación esférica que ha sido utilizada en este trabajo para evaluar el comportamiento íntegro del sistema, bajo sollicitaciones de carga tanto monotónica como cíclica.

4.1 TEORÍA DE CONTACTO ESFÉRICO: MATERIALES HOMOGÉNEOS Y SISTEMAS RECUBIERTOS.

La indentación esférica, también conocida como indentación hertziana [1,2], es una técnica de ensayo de amplia aplicación por su simplicidad experimental y el pequeño volumen de muestra requerido para el estudio de la mecánica de contacto. A diferencia de una indentación puntiaguda, el contacto esférico en su estado inicial induce un campo de deformación en el régimen elástico, el cual experimenta una transición gradual al régimen plástico conforme se incrementa la carga aplicada. Este comportamiento hace de la técnica por indentación hertziana una herramienta útil para evaluar mecanismos de daño (por ejemplo fracturas) que puedan ocurrir en el régimen elástico, plástico o en la transición entre ambos.

4.1.1 Mecanismos de daño inducidos en el régimen elástico.

El primer estudio relacionado con campos de esfuerzo y deformación en el régimen elástico inducidos al poner en contacto dos superficies curvas fue presentado por Hertz en 1881. Él observó alteraciones en el patrón de difracción entre dos lentes debido a la deformación elástica producida por el contacto.

Posteriormente Johnson [1] establece que cuando un material frágil se indenta mediante una esfera de radio (r) con una carga (P), tal como se muestra en la figura 4-1, el radio de contacto (a) producido por la deformación elástica viene dado por:

$$a^3 = \frac{4k Pr}{3E} \quad \text{Ec. (4-1)}$$

donde $k = (9/16)[(1-\nu^2) + (1-\nu_i^2)E/E_i]$, siendo E el módulo de Young y ν el coeficiente de Poisson, e indicando el subíndice i las propiedades correspondientes el material de la esfera de indentación. La presión media p_0 generada por debajo del indentador es equivalente a:

$$p_0 = \frac{P}{\pi a^2} = \left(\frac{3E}{4\pi k} \right) \left(\frac{a}{r} \right) \quad \text{Ec. (4-2)}$$

Esta indentación produce un campo de deformación elástica que es fuertemente inhomogénea (ver [2] para una solución analítica), donde en la superficie se ubica el esfuerzo de máxima tensión radial (σ_{rad}) a lo largo de la periferia de la huella. Este campo decae significativamente con la profundidad, pasando a ser negativo al cabo de, típicamente, unas pocas micras.

Conforme la carga va aumentando, también incrementa el factor de intensidad de tensiones inducido en los defectos iniciales presentes en la superficie del material. Así, cuando este factor iguala el valor de la tenacidad de fractura, se inicia el crecimiento de una grieta anular o “grieta anillo” cerca del perímetro del contacto. Dicha fisura penetra unas pocas micras dentro del material, y acto seguido se extiende hacia el interior del material, siguiendo aproximadamente la dirección de las tensiones principales mínimas [3], adoptando finalmente la forma de un cono. Sin embargo, esta dirección no es exactamente la de las tensiones principales mínimas, debido a que el campo de tensiones varía con el crecimiento de la fisura. La inclinación efectiva de la grieta cono se ha visto que depende principalmente del módulo de Poisson [4,5].

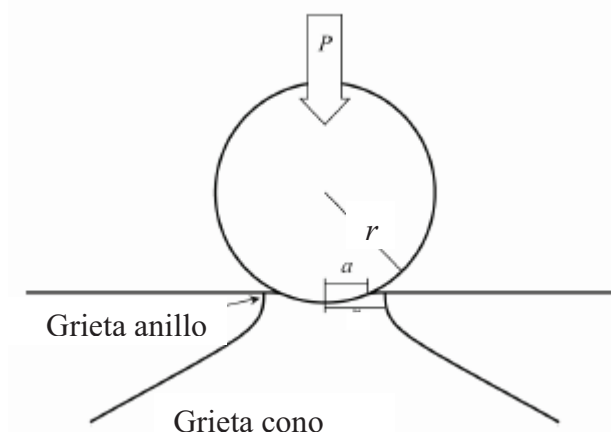


Figura 4 - 1 Esquema de indentación hertziana para la aparición de fisuras tipo anillo y cono.

Aubergbach [6] observó que la carga para la aparición de una grieta tipo cono es proporcional al radio del indentador (y no al cuadrado del radio, como era de esperar si la fractura dependiese de la presión media), lo que implica que la fractura aparece a diferentes tensiones para distintas cargas. Este efecto se conoce con el nombre de la ley de Aubergbach. La aparente paradoja descrita fue resuelta por Frank y Lawn [7] mediante criterios de energía de fractura, suponiendo que la grieta nuclea en el perímetro del área de contacto.

Sin embargo, se ha observado que la fisura tipo anillo no se inicia justo en el perímetro del área de contacto, ya que la población de defectos juega un papel importante en la fractura hertziana.

En este sentido, aunque la tensión máxima radial se localiza a lo largo del perímetro de la huella, el factor de intensidad de tensiones para una población de defectos típica de un cerámico no es máximo allí, sino a una distancia entre 1,1 y 1,3 veces el radio de contacto. Este efecto ha sido analizado por Fischer-Cripps [8], entre otros, usando la estadística de Weibull para tomar en consideración la población de defectos. Adicionalmente, se debe tener en cuenta que la existencia de fricción y deslizamiento entre el indentador y el material también afectará el factor intensidad de tensiones que experimenta la grieta inicial, y, por tanto, el diámetro de la fisura tipo anillo [9].

4.1.2 Mecanismos de daño inducidos en el régimen plástico.

Por encima del límite elástico, materiales dúctiles como los metales tienden a ceder plásticamente por debajo de la superficie de contacto (figura 4-2a), donde se ubica el esfuerzo máximo de cizalla (τ_{\max}). Tabor [10] establece que la presión de contacto para la fluencia plástica (p_y) viene dada aproximadamente por:

$$\tau_{\max} = \frac{1}{2} Y = 0,47 p_y \quad \therefore \quad p_y \approx 1,1 Y \quad \text{Ec. (4-3)}$$

donde Y corresponde al límite elástico a compresión uniaxial. Conforme la carga aplicada incrementa, la zona plástica se expande permaneciendo constreñida por la zona elástica que la rodea (figura 4-2b). Este mecanismo favorece el hecho de que p_0 aumente establemente, aún para niveles de presión por encima de p_y , hasta que la zona deformada alcanza la superficie libre (figura 4-2c). Cuando esto último ocurre, el material alcanza su nivel de saturación plástica. En este punto, los campos hertzianos se ven modificados significativamente, y por tanto, las soluciones analíticas para la transición del campo elástico al plástico no son factibles. Johnson [11] propuso un modelo simplificado para un material elasto-plástico, mediante el cual estima las componentes de los esfuerzos en una indentación con saturación plástica. En este contexto, cuando la distancia que delimita la zona elástica de la plástica es igual o superior al radio de contacto, la sollicitación de esfuerzos máximos en tensión en la periferia de la huella cambia de

una componente radial a una anular o circunferencial (σ_θ). La descripción física que conlleva a este efecto se describe a continuación:

- Cuando la deformación es puramente elástica, el material experimenta una contracción volumétrica substancial por debajo del indentador. La contracción tiende a empujar material hacia el eje central, mientras que fuera de la zona de contacto el material experimenta una tracción en dirección radial.
- Cuando la deformación es plástica, el material tiende a desplazarse hacia fuera de la zona de contacto, aumentando así la compresión radial en la periferia de la indentación.

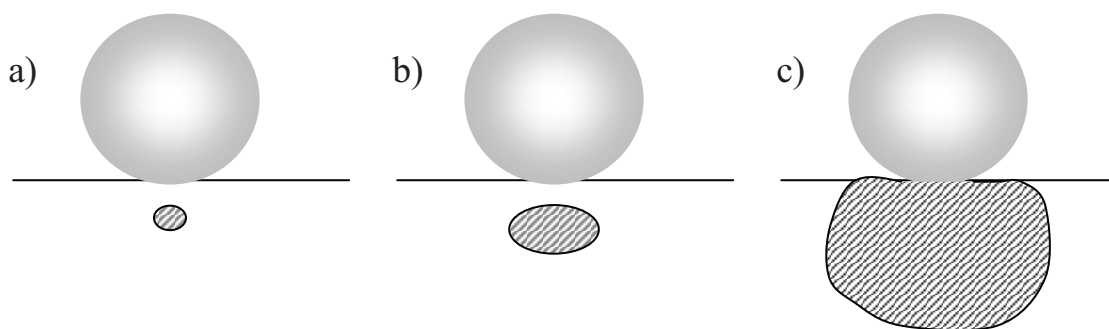


Figura 4 - 2 Esquema de la evolución de la zona deformada plásticamente por debajo de la indentación para:
a) $p_0 = p_y$; b) $p_0 > p_y$; y c) $p_0 \gg p_y$.

El efecto más importante producto del cambio en las componentes de los esfuerzos, es a nivel de los mecanismos de daño operativos. Studman y Field [12] observaron la presencia de “grietas radiales” en la periferia de la huella de indentación en aceros al carbono (~64 HRC), las cuales fueron atribuidas a la presencia de esfuerzos circunferenciales de tracción. De hecho, los autores deducen a partir de ensayos experimentales que las tensiones circunferenciales tienden a ser de mayor magnitud durante la descarga. En este sentido, Abudaia et al. [13] sustentan dicha teoría no sólo con ensayos experimentales, sino también utilizando un modelo por elementos finitos. Estos autores demuestran que el mecanismo de daño más relevante en aceros martensíticos (sin segundas fases) es la presencia de grietas radiales, cuando se aplican cargas cíclicas que superan el valor de p_y .

Aún cuando no es un objetivo directo de esta tesis valorar los mecanismos de daño en la superficie desnuda de los aceros de herramienta para trabajo en frío, es importante conocer el

efecto de aplicar $p_0 > p_y$ bajo solicitaciones cíclicas en sistemas donde el sustrato es un acero de dureza elevada. En este sentido, los resultados de Abudaia et al. han sido de gran interés para este estudio, debido a que clarifican mecanismos de daño que se discuten más adelante en el Capítulo V.

4.1.3 Mecanismos de daño inducidos bajo solicitaciones de contacto esférico monotónico en sistemas recubiertos.

En los últimos años la implementación de ensayos por indentación esférica se ha extendido a materiales de carácter heterogéneo, específicamente en sistemas sustrato-recubrimiento duros [14-21], donde los tipos de daño que se generan pueden llegar a diferir de los ya mencionados en los apartados 4.1.1 y 4.1.2. En este marco de referencia, gran parte de los estudios se han enfocado en la evaluación de la integridad del recubrimiento durante la aplicación de una carga (o descarga) específica mediante indentación esférica. Para ello, normalmente se depositan capas cerámicas sobre sustratos dúctiles (acero, aluminio, polímeros etc.) con el fin de inducir deformación plástica en el material base. Dicha configuración de ensayos genera diferentes mecanismos de daño en sistemas con capas duras, los cuales suelen ser atribuidos convencionalmente a la relación entre el diámetro de la huella y el espesor de la capa, la presencia de esfuerzos residuales (producto de las diferencias en expansión térmica o constantes elásticas de los materiales), y a la microestructura del recubrimiento [14,16,19,22]. De la relación entre el espesor de la capa (d) y el radio de contacto (a) se obtienen tres escenarios de fallo [20], tal como se esquematiza en la figura 4-3. En ellos se asume que el área de contacto esférico es mayor a cero y que inicialmente se genera deformación elástica. Posteriormente, conforme incrementa la carga (P) hasta un nivel de carga crítica (P_c) se inducen mecanismos de fractura en el recubrimiento o en la intercara que lo une con el sustrato. A continuación se presenta una descripción de cada uno de los escenarios de daño que se esquematizan en la figura 4-3:

- El primer escenario se vincula a un espesor de capa mayor que el contacto generado por la indentación ($d > a$), tal como se muestra en la figura 4-3a. En este caso, el sistema se comporta como un sólido homogéneo frágil; es decir, se generan grietas anillo en la periferia del contacto, las cuales pueden llegar a penetrar hacia la capa en forma de cono siguiendo el mecanismo previamente descrito en el apartado 4.1.1.

- El segundo escenario ocurre en componentes donde el espesor del recubrimiento es menor que el radio de contacto ($d < a$). En este caso se generan grietas en la intercara, mismas que se propagan perpendicularmente hacia el interior del recubrimiento (figura 4-3b). Este fenómeno se atribuye a la concentración de tensiones por flexión en dicha zona, las cuales están distribuidas normalmente y aumentan cuando el sustrato posee baja dureza y su módulo de elasticidad es menor que el de la capa ($E_{\text{sustrato}} < E_{\text{capa}}$). Este hecho maximiza a su vez los esfuerzos presentes en la superficie del recubrimiento y con ellas el diámetro de las fisuras tipo anillo, las cuales pueden propagarse en forma de cono hacia el interior de la capa (figura 4-3b) [19]. A partir de estos resultados, se observó que es necesaria la cedencia plástica del material base como fenómeno precursor de las grietas radiales en la intercara.

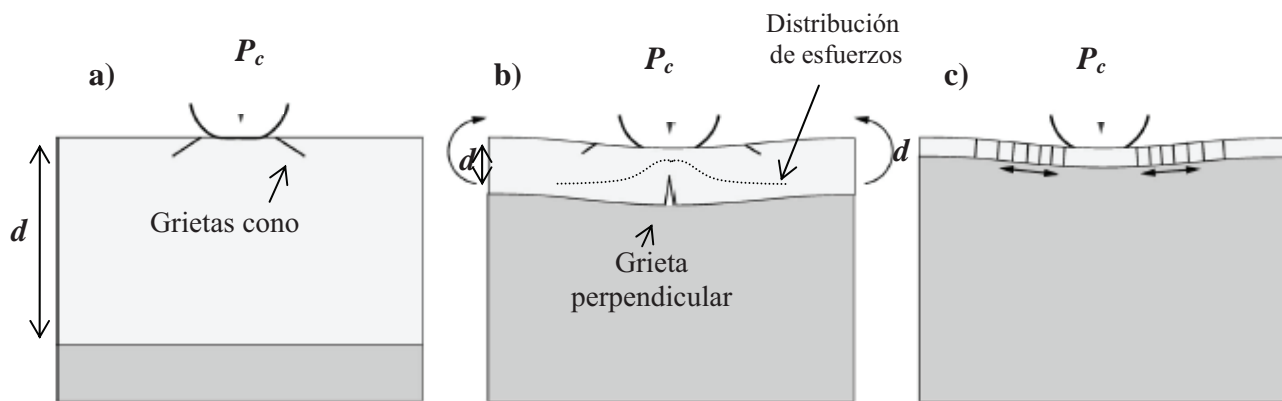


Figura 4 - 3 Escenarios de daño en sistemas sustrato-recubrimiento para relaciones de: a) $d > a$; b) $d < a$ y c) $d \ll a$ [20].

- Finalmente, el tercer escenario representa sistemas cuyos espesores de capa son significativamente menores que el radio de contacto generado por la indentación esférica ($d \ll a$), tal como se muestra en la figura 4-3c. Bajo este criterio, el sustrato tiende a dominar los mecanismos de deformación elástica y plástica del sistema. Para niveles bajos de esfuerzos, por debajo del límite de elástico del material, la fuerza es transmitida del recubrimiento al sustrato manteniendo el sistema en el régimen elástico. Sin embargo, conforme el sustrato cede plásticamente bajo la influencia de un incremento en el esfuerzo, se puede producir un desplazamiento del material hacia fuera del área de contacto induciendo un apilamiento en el contorno de la huella, conocido como “pile-up”, tal como se muestra en la figura 4-4 [14]. Dicho fenómeno depende de la relación entre el módulo elástico y el esfuerzo de cedencia (E/Y) del material base, siendo menos evidente

para cocientes (E/Y) bajos [23], como sería el caso de aceros de herramienta. Simultáneamente, el efecto de apilamiento produce tensiones por flexión en la superficie libre del recubrimiento y cercanas al radio de contacto (figura 4-3c), ocasionando la aparición de fisuras circunferenciales que se propagan hacia la intercara del sistema [17,24]. Por esta razón, convencionalmente se emplea la configuración $d \ll a$ para estimar propiedades mecánicas atribuidas al recubrimiento, o bien, analizar la influencia de diversos parámetros en el proceso de agrietamiento [15,17,18,24-27].

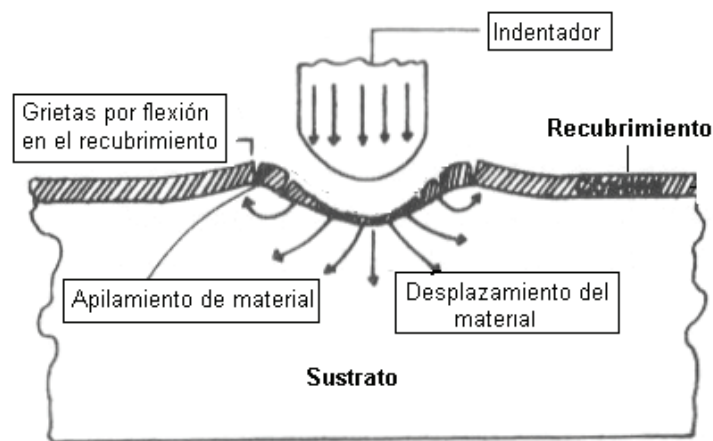


Figura 4 - 4 Diagrama de sección transversal de una indentación esférica aplicada sobre la superficie de un recubrimiento duro depositado sobre un sustrato dúctil [14].

Las configuraciones sustrato-recubrimiento de las muestras evaluadas en esta tesis corresponden a los sistemas del tercer escenario de daño. En este contexto, existen diversos estudios que detallan diferentes mecanismos de agrietamiento superficial para cargas incrementales. Wang et al. [17] recurrieron a un análisis numérico para asociar la deformación plástica del sustrato a las tensiones radiales que promueven la propagación estable de fisuras ubicadas en la periferia de la huella, donde observaron que la fractura ocurre en Modo I. Con ello estimaron la tenacidad de un recubrimiento específico tipo DLC.

Asimismo, otros autores han realizado trabajos de investigación donde implementan el método de los elementos finitos para describir detalladamente la propagación de grietas y la delaminación de un recubrimiento elástico, homogéneo e isótropo depositado sobre un sustrato dúctil [26,27]. Abdul-Baqui y Van der Giessen [27] centran su estudio en el análisis de fisuras circunferenciales que se originan por una tensión radial máxima en la superficie del

recubrimiento y fuera del contorno de la huella, específicamente en un radio 1,25 veces mayor que el de contacto. Ellos sustentan la importancia de este tipo de daño sobre las bases de la distribución de esfuerzos para una membrana o capa fina sometida a flexión, despreciando el efecto de esfuerzos residuales previos a la indentación. Asimismo, los autores argumentan que el origen de la grieta no se puede atribuir al máximo esfuerzo de cizalla, pese a que se ubica en la periferia de la huella y dentro del plano medio del recubrimiento, pues es de menor magnitud que el máximo esfuerzo de tensión. Igualmente, descartan la posibilidad de que el inicio y la propagación de la fisura sea desde la intercara hacia el recubrimiento, porque se necesitaría aplicar un esfuerzo adicional de cizalla para fracturar la unión entre la capa y el sustrato, lo que implicaría destinar una mayor cantidad de energía. De los resultados expuestos por los autores, se extrae que una vez originada la grieta, ésta se propaga casi simultáneamente a través del espesor de capa y se detiene justo antes de la intercara por efecto de los esfuerzos compresivos ubicados en esa zona. Conforme se incrementa la profundidad de la indentación, el campo de esfuerzos por debajo del indentador se expande, y cuando rodea la punta de la fisura, ésta se propaga hasta la intercara. Otro de los resultados a destacar es la influencia del espesor de capa sobre la distancia en donde se origina la primera fractura con respecto al radio de contacto. Cuando el espesor del recubrimiento disminuye, se presenta una tendencia en la cual el radio de la fisura circular es equivalente al de la huella de contacto.

En cuanto al fenómeno de delaminación, estos mismos autores [26] lo atribuyen a dos mecanismos de daño. El primero ocurre durante la aplicación de carga, cuando el agrietamiento en la superficie de la capa es ausente. Ello implica que el máximo esfuerzo de cizalla produce una fractura en la intercara fuera del área de contacto. El segundo se da en la descarga, y se debe al máximo esfuerzo de tensión en la intercara dentro de la zona de contacto.

Hasta ahora los mecanismos de daño descritos corresponden a sistemas cuya capa es homogénea e isotrópica. Sin embargo, uno de los recubrimientos de mayor aplicación industrial es el nitrato de titanio (TiN), cuya microestructura es columnar y texturizada con la dirección (111) normal a la superficie, tal como se ha descrito en el Capítulo III. Recientemente, con la introducción de nuevas técnicas de caracterización, ha sido posible analizar la deformación por contacto y fractura de las columnas de TiN depositadas físicamente a partir de fase vapor sobre la superficie de sustratos metálicos [22,28]. En dichos estudios se han aplicado cargas monotónicas mediante nanoindentación esférica instrumentada, y se han evidenciado dos regímenes de respuesta

caracterizados por: el deslizamiento intercolumnar atribuido a una sollicitación de cizalla crítica, en un caso, y una fractura transcolumnar que puede conllevar a la delaminación en el otro.

Jayaram et al. [22] sugieren que las columnas de TiN se deslizan verticalmente por la acción de un esfuerzo de cizalla al superar una carga crítica, tal como se muestra en la figura 4-5a. En este contexto, se descarta la posibilidad de un desplazamiento transversal mediante movimiento de dislocaciones entre los límites columnares. Así, la respuesta del compuesto es una combinación de una fisuración bajo cizalla que experimenta el recubrimiento elástico y la deformación plástica del sustrato de acero inoxidable. Tal deformación puede clasificarse como compatible ya que la capa y el material base se desplazan conjuntamente, siendo este último quien distribuye parte de la carga entre las columnas centrales ya fisuradas. El resto de la carga aplicada es distribuida por el recubrimiento en las columnas ubicadas en la periferia del contacto. En consecuencia, los autores estiman una nueva propiedad mecánica denominada “resistencia a la cizalla intercolumnar (τ^*)”, sobre las bases de que la carga soportada únicamente por TiN está localizada en la periferia del contacto, donde el efecto de la dureza del material base es nulo. No obstante, el valor estimado de τ^* es considerablemente menor que el del esfuerzo de cizalla crítico para un desplazamiento intercolumnar, hecho que se atribuye a la presencia de esfuerzos residuales por compresión propios de la deposición física a partir de fase vapor de la capa de TiN.

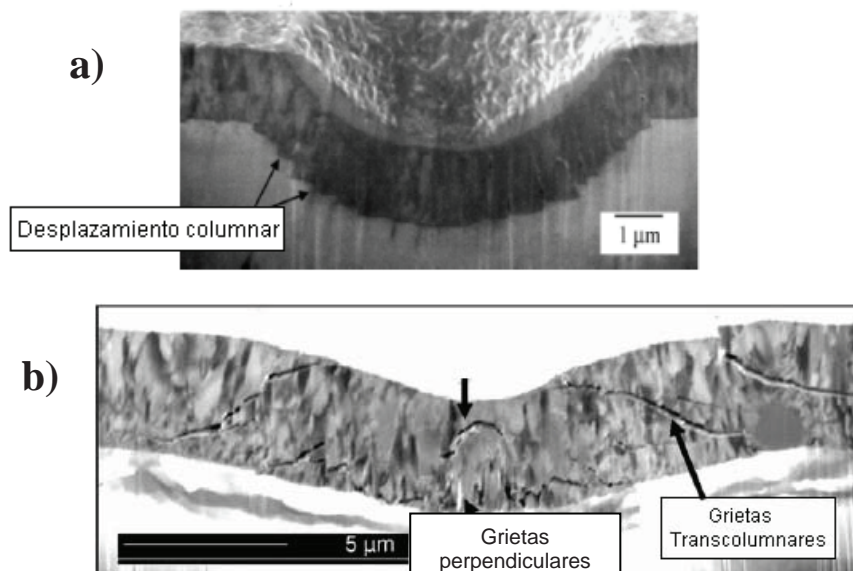


Figura 4 - 5 Mecanismos de daño en sección transversal de un recubrimiento de TiN deformado mediante nanoindentación esférica: a) deslizamientos intercolumnares y b) grietas transcolumnares [22].

El segundo mecanismo de fallo identificado en recubrimientos de TiN es la fractura transcolumnar (figura 4-5), cuyo comportamiento se caracteriza por la escasa existencia de deslizamiento entre columnas. En contraposición, se inducen grietas grandes y un modo de fractura por cizalla sobre planos inclinados. Este fenómeno es aparentemente inducido por un campo de tensiones relacionado a grandes espesores de capas y sustratos dúctiles; es decir, si el sustrato se ubica “lejos” de la superficie de carga o es demasiado “blando”, la distribución del esfuerzo entre las columnas de TiN no alcanzan el valor crítico para desplazarse antes de una deformación significativa del material base. Asimismo, es importante mencionar que la fractura transcolumnar puede coexistir con otro tipo de fisuras, como las que emergen en la intercara y que son perpendiculares al sustrato (descritas previamente en la figura 4-3b), que en conjunto son capaces de inducir el desprendimiento de la capa. En la figura 4-6, se muestra un mapa de daño en función del espesor de la capa y la dureza del sustrato. En dicho gráfico, cabe destacar que para un sustrato con alta dureza, como es el caso de los aceros de herramienta, no se aprecia fractura transcolumnar, incluso cuando el indentador se desplaza una distancia mayor respecto al espesor de la capa [22].

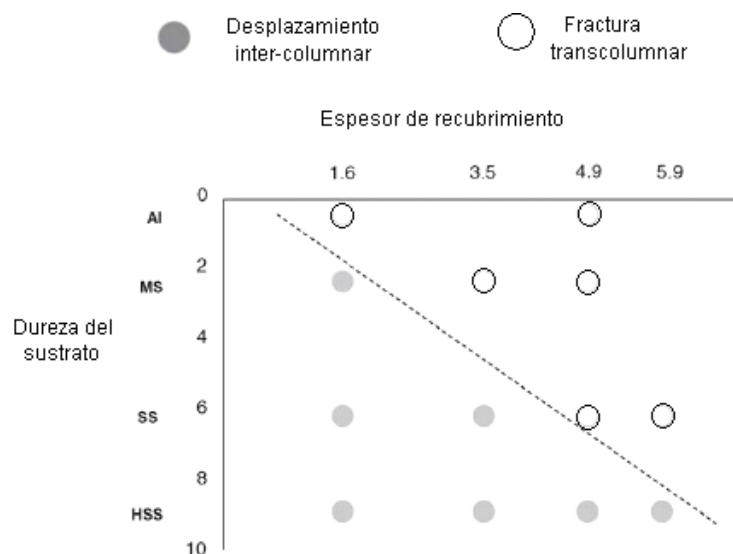


Figura 4 - 6 Mapa de modos de daño en sistemas deformados mediante nanoindentación, en función del espesor de recubrimiento y la dureza del sustrato [22].

4.1.4 Mecanismos de daño inducidos por solicitaciones de contacto esférico cíclico en materiales recubiertos.

En condiciones de servicio, los componentes recubiertos están sometidos a solicitaciones dinámicas o cíclicas de contacto. Sin embargo, la información referente a protocolos de

caracterización de la fatiga por contacto de sistemas sustrato-recubrimiento es aún escasa [25,29-34]. La mayor parte de los trabajos recopilados desarrollan protocolos basados en configuraciones de indentación hertziana y en muchos casos incluyen condiciones de impacto dinámico [29]. Dicha prueba consiste en variar la fuerza, la frecuencia y el número de impactos aplicados a un sustrato recubierto con el fin de establecer una carga crítica de fatiga, considerando como criterio de fallo la delaminación de la capa. El criterio de fallo-no fallo se utiliza para construir un gráfico de carga aplicada en función del número de impactos (figura 4-7), permitiendo determinar la resistencia del sistema al desprendimiento de la capa bajo sollicitaciones cíclicas.

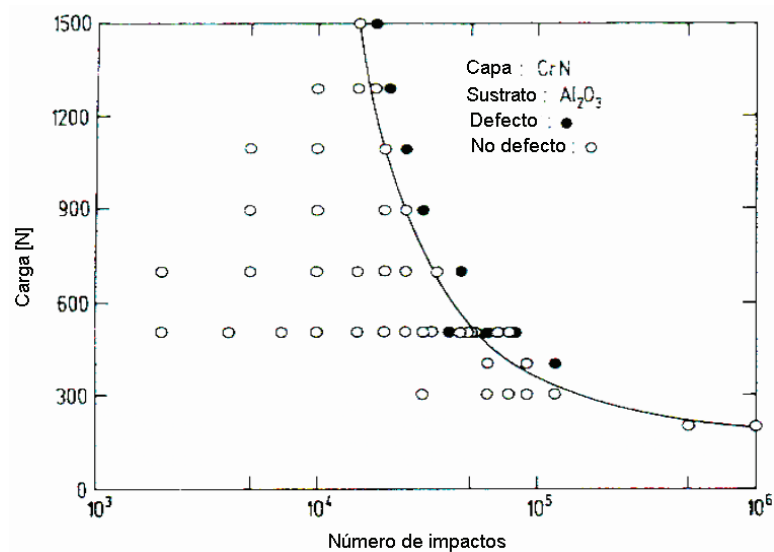


Figura 4 - 7 Gráfico de carga aplicada vs. número de impactos para un recubrimiento de CrN depositado sobre un sustrato de Al_2O_3 [29].

Con el objetivo de desarrollar un modelo evolutivo de desgaste por impacto en diferentes recubrimientos cerámicos (TiN , TiC_xN_y , CrN , DLC), autores como Matthews et al. [25,30] emplearon sustratos dúctiles para garantizar un cierto grado de deformación plástica por debajo de la capa, induciendo un fenómeno semejante al descrito en la sección 4.1.3. De esta forma, han sido identificadas tres zonas de daño para una huella generada por contacto esférico bajo sollicitaciones cíclicas (figura 4-8):

- Zona central, cuya característica principal es la presencia de un gran número de grietas, descritas como daño cohesivo; y donde conforme se incrementa el número de impactos, la densidad de las mismas es cada vez mayor.

- Zona intermedia, correspondiente a la cara interior del material acumulado (pile up) alrededor de las huellas de indentación, donde hay evidencias de fallos cohesivos y/o decohesivos (delaminación).
- Zona periférica, área donde se generan grietas circunferenciales por tensiones hertzianas.

A diferencia del trabajo presentado por Knotek et al. [29], el grupo de Matthews presenta la evolución del daño en el recubrimiento en términos del incremento de volumen en la cavidad de la huella a medida que el número de ciclos es mayor. Asimismo, estos autores observaron una correlación incremental entre el número de fisuras y el de impactos, lo que al final induce el desconche de la capa [25]. La delaminación en el contorno de la huella se asocia a esfuerzos de tensión localizados en la intercara sustrato-recubrimiento, y dicha hipótesis se sustenta mediante una simulación de esfuerzos radiales inducidos por una presión hertziana.

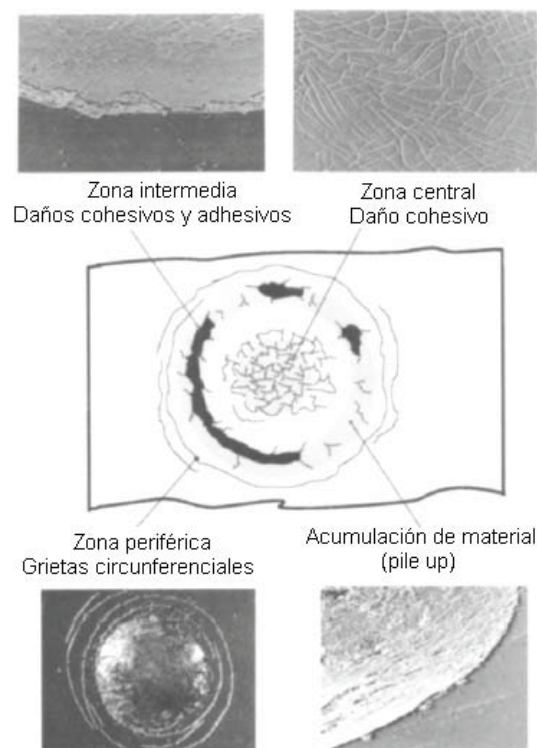


Figura 4 - 8 Diagrama esquemático del modelo de degradación generado por impacto dinámico sobre un recubrimiento cerámico [25].

Recientemente, y con la introducción de nuevas técnicas de caracterización metalográfica (por ejemplo corte por FIB), se han presentado trabajos que involucran cargas cíclicas aplicadas mediante micro y nanoindentación, y donde se analizan detalladamente los diferentes modos de fractura observados en el recubrimiento [35-37]. La degradación mecánica de una capa de TiN

sometida a solicitaciones de nanoindentación cíclica se ha relacionado con la disminución efectiva de la resistencia a cizalla entre los bordes de las columnas [35], tal como lo hicieron Hoffman et al. [22,28] bajo solicitaciones monotónicas. En este caso, para una carga máxima de 300 mN aplicada durante 150 ciclos, se observaron un gran número de grietas intercolumnares y un menor índice de fracturas transcolumnares. Considerando estos resultados, se propuso que el principal mecanismo de deformación en la capa viene dado por un deslizamiento intercolumnar, detectado por la presencia de escalones en la intercara. Este efecto es más evidente para cargas elevadas y un mayor número de ciclos, donde la degradación se atribuye a un decremento en la “resistencia a cizalla intercolumnar (τ^*)”, lo que implica que más esfuerzo sea transferido al sustrato, incrementando su deformación plástica.

Finalmente, los estudios de resistencia a la fatiga de monocapas (TiN) y recubrimientos nanoestructurados (TiN/CrN) han sido evaluados recientemente por microindentación, asociando la vida del recubrimiento al número de impactos antes de la delaminación [36,37]. Para una monocapa de TiN depositada sobre un acero de herramienta, la propagación de la fractura ocurre perpendicularmente a la intercara sustrato-recubrimiento. En este contexto, conforme se incrementa el número de impactos se alcanza una penetración donde el esfuerzo máximo de compresión desvía la trayectoria de la grieta, apreciándose fracturas que podrían clasificarse como transcolumnares, y las cuales terminan con una decohesión en la intercara. En contraposición, un recubrimiento nanoestructurado presenta dos modos de propagación: perpendicular a la superficie en capas con bajos esfuerzos compresivos (CrN) y paralelo a la superficie en la capa con altos esfuerzos compresivos (TiN). La arquitectura nanoestructurada de la capa resulta entonces en un incremento en el número de impactos necesario para que se observase delaminación.

Con los resultados de diversas investigaciones aquí expuestas, es claro que la aplicación de cargas por contacto dinámico implica una degradación en los sistemas recubiertos. Sin embargo, hasta ahora la evolución del daño en la capa y en la intercara han sido principalmente correlacionados con la deformación plástica del sustrato, la microestructura columnar de las capas, o la presencia de esfuerzos residuales en el recubrimiento. Es por ello que el interés de este trabajo se enfoca en evaluar tanto la influencia de la configuración microestructural del sustrato en el comportamiento global del sistema recubierto, como su sensibilidad a la fatiga por contacto a través de la comparación directa de los mecanismos de daño generados mediante indentación esférica bajo solicitaciones de carga monotónica y cíclica.

4.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA LA EVALUACIÓN DE LA RESPUESTA MECÁNICA DE SISTEMAS RECUBIERTOS BAJO SOLICITACIONES DE CONTACTO ESFÉRICO.

En este estudio la configuración de ensayos de contacto por indentación esférica tiene dos vertientes principales. La primera consiste en incrementar la carga aplicada manteniendo el número de ciclos (N) constante, lo cual en el caso de $N = 1$ se traduce en un ensayo de carácter monotónico (figura 4-9a). La segunda vertiente conlleva la aplicación de una carga máxima constante tal que el número de ciclos aumenta progresivamente (figura 4-9b). En este caso, la carga máxima generalmente corresponde a una fracción de la carga crítica para la aparición de daño bajo sollicitación monotónica, y el número de ciclos se prolonga tal de documentar la evolución de los mecanismos de fallo bajo fatiga en el sistema. Así, la combinación de ambas configuraciones da como resultado un mapa de daño para diferentes niveles de carga y número de ciclos (figura 4-10c).

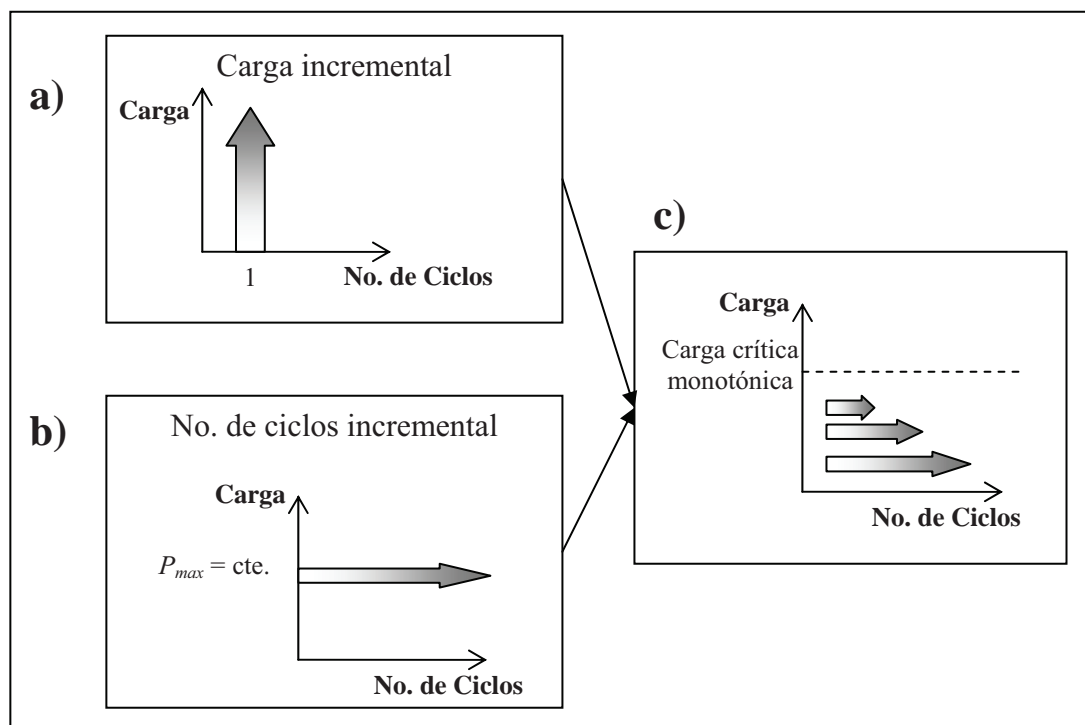


Figura 4 - 9 Diagramas de las distintas configuraciones de ensayo de contacto por indentación esférica implementadas en este estudio.

Considerando lo antes mencionado, en el Capítulo V se analiza la influencia de la configuración microestructural del sustrato en la respuesta mecánica al contacto, aplicando el protocolo experimental que se esquematiza en la figura 4-9c. Como resultado, se obtiene un mapa de daño para tres calidades de acero de herramienta recubiertos con TiN, así como los niveles de

sensibilidad de cada sistema. A partir de esta información se selecciona entonces el sustrato cuyo sistema presenta una evolución gradual de daño, incluyendo una cierta sensibilidad a la delaminación. Es decir, un sistema que no evidenciará un desprendimiento prematuro de la capa, pero sin llegar a inhibir la presencia de dicho mecanismo para un rango de cargas cíclicas establecido. En este sentido, en el Capítulo VI se aplicó una carga máxima constante incrementando el número de ciclos (figura 4-9b), para sistemas con diferentes calidades de recubrimiento pero sobre un único sustrato (acero Universal). El objetivo de dicho capítulo es valorar la posibilidad de minimizar los mecanismos de daño, identificados y descritos en el Capítulo V, a partir de consideraciones de diseño micromecánico sobre las bases de un conocimiento detallado de la influencia de la microestructura, la composición, la técnica de deposición y/o el acabado superficial del recubrimiento.

4.2.1 Indentación esférica bajo solicitaciones de carga monotónica.

Los ensayos hertzianos se llevaron a cabo en una máquina servohidráulica modelo *Instron 8511* (figura 4-10), para obtener curvas presión de indentación-deformación, así como para determinar la carga crítica para la aparición de daño en la superficie de los aceros recubiertos (por ejemplo grietas circunferenciales y daño de carácter cohesivo o adhesivo). Las curvas antes referidas se estimaron empleando un rango de cargas de 50 a 4000 N siguiendo una función trapezoidal, donde la velocidad de aplicación de la carga fue de $30 \text{ N}\cdot\text{s}^{-1}$ y el tiempo de permanencia de 20 s. Se utilizaron esferas de metal duro con radios de 0,5, 1,25 y 2,5 mm, con el fin de construir toda la curva presión-deformación dentro de los límites de carga de la máquina servohidráulica. La composición química de los indentadores se presenta en la tabla 4-1. El módulo de Young y el coeficiente de Poisson de los indentadores son de 540 GPa y 0,21, respectivamente. Aún cuando las esferas de metal duro (carburos cementados) son más duras y rígidas que los sistemas que se evalúan en este trabajo, la concentración puntual de esfuerzos muy elevados pueden llegar a ocasionar el aplanamiento de la punta del indentador. Para evitar este fenómeno, las esferas fueron sistemáticamente inspeccionadas (figura 4-11), y de ser necesario reemplazadas.

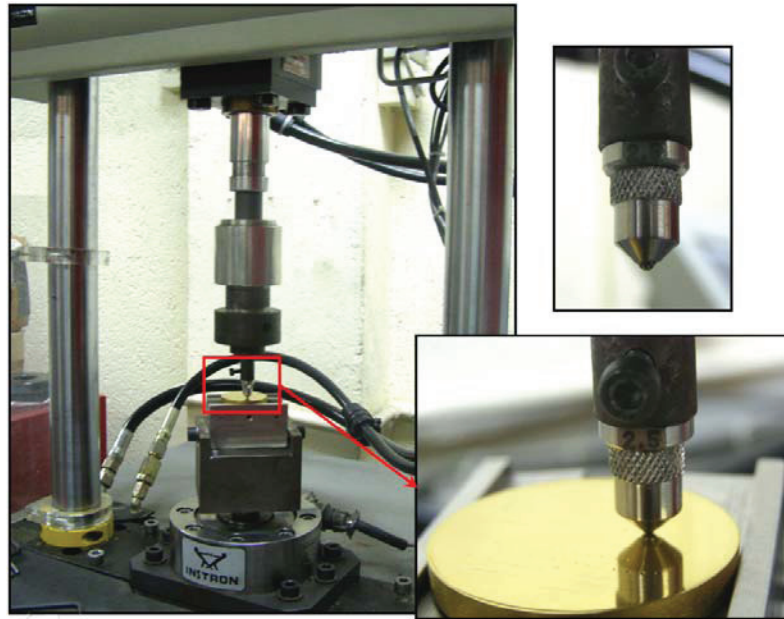


Figura 4 - 10 Máquina sevohidráulica Instron 8511 y configuración de ensayo por indentación esférica.

La transición de la deformación del régimen elástico al plástico se estimó experimentalmente aplicando niveles bajos de carga (entre 50 y 400 N) sobre la superficie de muestras previamente recubiertas con una capa nanométrica de oro, y utilizando las huellas residuales procedentes del indentador de 2,5 mm de radio. Si bien es cierto que la profundidad de la huella residual varía con respecto a su estado bajo carga, debido a la recuperación elástica del material, el radio de contacto permanece prácticamente sin cambios [1]. Así, la capa fina de oro se deforma plásticamente, al seguir la deformación elástica del sistema durante la carga, y permite revelar la superficie de contacto tras la descarga. Por esta razón, es posible medir mediante microscopía óptica de laser confocal el radio de contacto de las huellas ubicadas en la zona elástica de los sistemas sustrato-recubrimiento duro. Paralelamente, para visualizar la transición del perfil de profundidad residual, la topografía superficial fue evaluada utilizando un perfilómetro mecánico *Veeco Dektak 150*.

Tabla 4 - 1 Composición química de los indentadores esféricos.

Elemento	Porcentaje en peso (wt %)
C	$7,54 \pm 0,86$
Co	$5,36 \pm 0,45$
W	$87,10 \pm 0,92$

Adicionalmente, estos ensayos se acompañaron de un análisis del daño generado en la superficie del sistema sustrato-recubrimiento (sin capa de oro), específicamente para las huellas residuales correspondientes a pruebas realizadas utilizando el indentador de 1,25 mm de radio. Bajo estas condiciones se determinó la carga crítica para la aparición de daño bajo solicitaciones monotónicas, P_c .

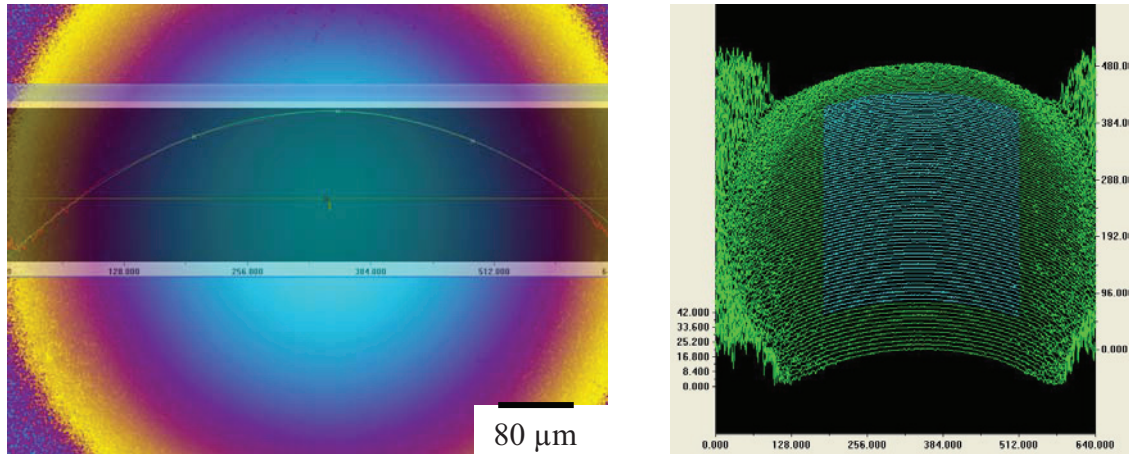


Figura 4 - 11 Inspección del radio de los indentadores esféricos mediante microscopía confocal.

4.2.2 Indentación esférica bajo solicitaciones de carga cíclica.

Los ensayos de fatiga por contacto esférico se realizaron aplicando cargas máximas cíclicas (P_{\max}) equivalentes a una fracción de la carga crítica obtenida bajo solicitaciones de carga monotónica (sección 4.2.1). De acuerdo a la configuración de ensayos descrita en la figura 4-10c, P_{\max} fue reducida sistemáticamente (en unidades de 100 N) desde P_c hasta un nivel para el cual el primer mecanismo de daño bajo condiciones cíclicas no fuera visible al cabo de 10^6 ciclos, límite impuesto en este estudio como criterio de no fallo. Adicionalmente, y con el fin de comparar el comportamiento entre distintos sistemas, se evaluó la respuesta mecánica bajo cargas P_{\max} cíclicas equivalentes al nivel de carga P_c . Estos ensayos se realizaron con la misma máquina descrita en la sección 4.2.1 y usando el indentador de 1,25 mm de radio exclusivamente. En todos los casos la carga se impuso mediante ondas sinusoidales con una relación entre la carga máxima y la mínima de 0,1 (figura 4-12) y una frecuencia de 10 Hz. La inspección superficial y la medición de la profundidad de la huella residual se realizaron mediante microscopía óptica de laser confocal. La carga máxima cíclica para la emergencia de mecanismos de fallo superficial en un número de ciclos menor a 10^6 ciclos se identifica con la

nomenclatura P_f . Al igual que los ensayos de carga monotónica, las esferas de metal duro fueron inspeccionadas y reemplazadas en caso de experimentar aplanamiento o fisuración de la punta.

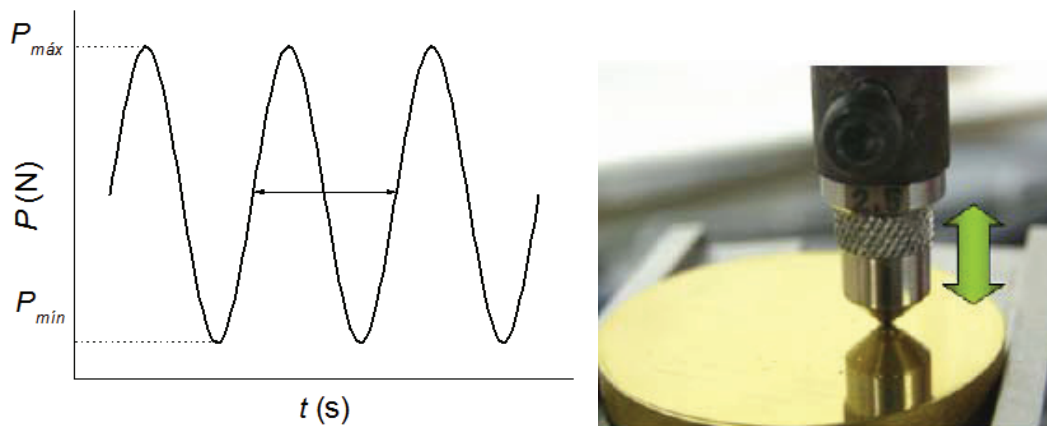


Figura 4 - 12 Condiciones experimentales implementadas en los ensayos bajo cargas cíclicas.

4.2.3 Inspección y análisis de los mecanismos de daño.

La identificación de los mecanismos de daño se llevó a cabo mediante el análisis superficial y en sección transversal del sistema recubierto. El primero se realizó, posterior a la aplicación de la carga por indentación, mediante inspección directa de la periferia de la huella residual. El segundo se hizo implementando dos técnicas: la observación de secciones transversales unidas artificialmente y posteriormente indentadas; y el estudio de secciones obtenidas mediante corte por un haz de iones focalizado (*Focused Ion Beam*, previamente descrito en el Capítulo III).

La indentación sobre el eje de unión entre dos secciones transversales adheridas artificialmente, y previamente desbastadas y pulidas, permite la observación global del daño generado bajo la superficie indentada, mediante la adquisición de imágenes a escalas de hasta centenas de micras. Sin embargo, los resultados deben ser analizados con cautela, en términos cuantitativos y valores absolutos, ya que puede existir cierta distorsión respecto a la realidad debido al efecto de la superficie libre que une a las dos muestras [38]. En este contexto, la segunda opción se presenta como una vía complementaria, donde el corte por haz de iones focalizado es una técnica de análisis más preciso y detallado, aunque limitado en cuanto a la profundidad de corte, del orden de micras.

La indentación sobre muestra seccionada se realizó con el fin de observar el daño subsuperficial inducido por contacto esférico que promueve el fallo de adhesión. Para ello, se realizaron un conjunto de ensayos específicos, incrementando el número de ciclos a niveles de carga constante, sobre la superficie de dos muestras unidas artificialmente. El procedimiento utilizado es semejante al descrito por Lawn et al. [39,40] para el análisis de daño en materiales cerámicos. En este contexto, la preparación de las muestras se llevó a cabo manualmente siguiendo la secuencia de la figura 4-13, y de acuerdo a la siguiente descripción:

- A. Corte longitudinal de la muestra utilizando el equipo ACCUTOM STRUERS-50, para obtener dos piezas de dimensiones aproximadas a 20 x 5 mm.
- B. Unión de las dos piezas por las superficies recubiertas utilizando un adhesivo de cianoacrilato (Super-Glue). Posteriormente, las piezas unidas se encastraron en baquelita para obtener una configuración de sustrato-recubrimiento/recubrimiento-sustrato, con el fin de proteger la capa fina durante el proceso de desbaste y pulido.
- C. Desbaste y pulido de las piezas siguiendo la secuencia establecida en la tabla 2-5 del Capítulo II, y utilizando las máquinas de pulido manuales STRUERS LaboPol-5 y Buehler Alpha. Este paso permite, además de medir el espesor de los recubrimientos, analizar los mecanismos de daño posteriores a la aplicación de cargas monotónicas o cíclicas por indentación esférica. Acto seguido, se retiró mecánicamente el molde de baquelita.
- D. Unión de las piezas en un molde de baquelita, en esta ocasión por las superficies pulidas.
- E. Indentación simétrica sobre el eje de unión de las dos piezas, usando una esfera de metal duro de 1,25 mm de radio de curvatura. Los ensayos de indentación, tanto monotónicos como cíclicos, se efectuaron de acuerdo a los parámetros y criterios establecidos anteriormente.
- F. Extracción mecánica de la baquelita, para examinar por microscopía óptica y electrónica de barrido el daño subsuperficial inducido por las indentaciones esféricas.

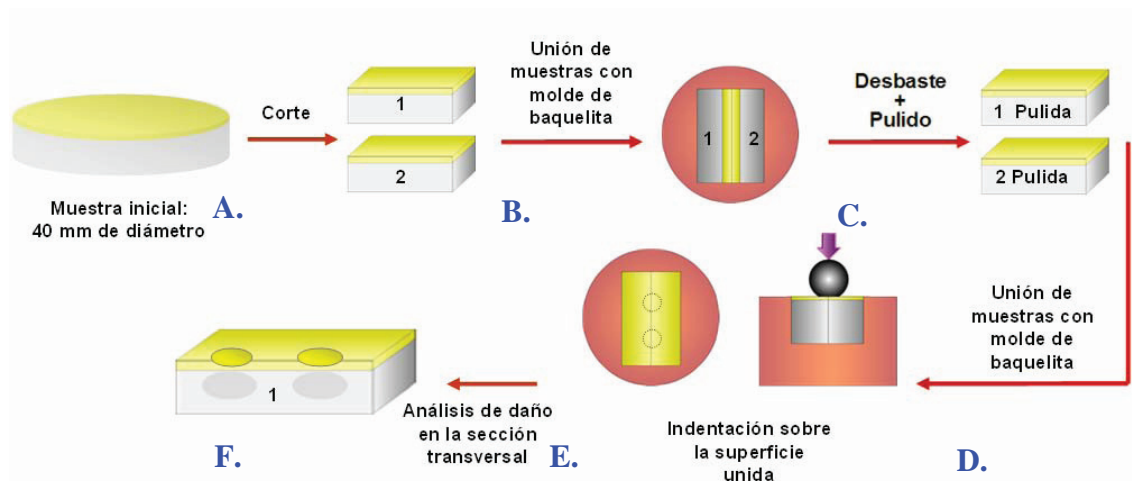


Figura 4 - 13 Diagrama de flujo para la preparación de muestras para el análisis del daño inducido en secciones transversales.

4.3 REFERENCIAS.

1. JOHNSON K.L. *Contact mechanics*. Cambridge University Press, Cambridge, UK (1985).
2. LAWN B.R. *Indentation of ceramics with spheres: a century after Hertz*. Journal of the American Ceramic Society 81 (1998) 1977-1994.
3. WARREN P.D., HILLS D.A., DAL D.N. *Mechanics of hertzian cracking*. Tribology International 28 (1995) 357-362.
4. KOCER C., COLLINS R.E. *Measurement of very slow crack growth in glass*. Journal of the American Ceramic Society 84 (2001) 2585-2593.
5. KOCER C. *Using the hertzian fracture system to measure crack growth data: a review*. International Journal of Fracture 121 (2003) 111-132.
6. AUBERBACH F. *Measurement of hardness*. Annual Review of Physical Chemistry 43 (1991) 61-100.
7. FRANK F.C., LAWN B.R. *On the theory of hertzian fracture*. Proceedings of the Royal Society A A229 (1967) 291-299.
8. FISCHER-CRIPPS A.C. *Predicting hertzian fracture*. Journal of Materials Science 32 (1997) 1277-1285.
9. WARREN P.D., HILLS D.A. *The influence of elastic mismatch between indenter and substrate on hertzian fracture*. Journal of Materials Science 29 (1994) 2860-2866.
10. TABOR D. *The hardness of solids*. Review of Physics in Technology 1 (1970) 145-179.
11. JOHNSON K.L. *The correlation of indentation experiments*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids 18 (1970) 115-126.

12. STUDMAN C.J., FIELD J.E. *The indentation of hard metals: the role of residual stresses*. Journal of Materials Science 12 (1977) 215-218.
13. ABUDAIA F.B., EVANS J.T., SHAW B.A. *Spherical indentation fatigue cracking*. Materials Science and Engineering A 391 (2005) 181-187.
14. PAGE T.F., KNIGHT J.C. *Factors affecting the tribological behaviour of thin hard TiN and TiC coatings*. Surface and Coatings Technology 39 (1989) 339-354.
15. RAMSEY P.M., CHANDLER H.W., PAGE T.F. *Modelling the contact response of coated systems*. Surface and Coatings Technology 49 (1991) 504-509.
16. DIAO D.F., KATO K., HOKKIRIGAWA K. *Fracture mechanisms of ceramic coatings in indentation*. Transactions of the ASME 116 (1994) 860-869.
17. WANG J.S., SUGIMURA Y., EVANS A.G., TREDWAY W.K. *The mechanical performance of DLC films on steel substrates*. Thin Solid Films 325 (1998) 163-174.
18. BAGLEY M.R., EVANS A.G., HUNTCHINSON J.W. *Spherical impression on thin elastic films on elastic-plastic substrates*. International Journal of Solids and Structures 36 (1999) 2773-2788.
19. LAWN B.R., DENG Y., MIRANDA P., PAJARES A., CHAI H., KIM D.K. *Overview: Damage in brittle layer structures from concentrated loads*. Journal of Materials Research 17 (2002) 3019-3036.
20. LAWN B.R. *Fracture and deformation in brittle solids: A perspective on the issue of scale*. Journal of Materials Research 19 (2004) 22-29.
21. BULL S.J., BERASETEGUI E.G., PAGE T.F. *Modelling of the indentation response of coatings and surface treatments*. Wear 256 (2004) 857-866.

22. JAYARAM V., BHOWMICK S., XIE Z.H., MATH S., HOFFMAN M., BISWAS S.K. *Contact deformation of TiN coatings on metallic substrates*. Materials Science and Engineering A 423 (2006) 8-13.
23. KNIGHT J.C., PAGE T.F. AND HUTCHINGS I.M. *The influence of substrate hardness on the response of TiN-coated steels to surface deformation*. Thin Solid Films 177 (1989) 117-132.
24. WEPPELMANN E. AND SWAIN M.V. *Investigation of the stresses and stress intensity factors responsible for fracture of thin protective films during ultra-micro indentation tests with spherical indenters*. Thin Solid Films 286 (1996) 111-121.
25. VOEVODIN A.A, BANTLE R., MATTHEWS A. *Dynamic impact wear of TiC_xN_y , and Ti-DLC composite coatings*. Wear 185 (1995) 151-157.
26. ABDUL-BAQUI A., VAN DER GIESSEN E. *Delamination of a strong film from a ductile substrate during indentation unloading*. Journal of Materials Research 16 (2001) 1396-1407.
27. ABDUL-BAQUI A., VAN DER GIESSEN E. *Numerical analysis of indentation-induced cracking of brittle coatings on ductile substrates*. International Journal of Solids and Structures 39 (2002) 1427-1442.
28. BHOWMICK S., XIE Z-H., HOFFMAN M., JAYARAM V., BISWAS S.K. *Nature of contact deformation of TiN films on steel*. Journal of Materials Research 19 (2004) 2616-2624.
29. KNOTEK O., BOSSERHOFF, SCHREY A., LEYENDECKER T., LEMMER O., ESSER S. *A new technique for testing the impact load of thin films: the coating impact test*. Surface and Coatings Technology 54-55 (1992) 102-107.
30. BANTLE R., MATTHEWS A. *Investigation into the impact test wear behavior of ceramic coatings*. Surface and Coatings Technology 74-75 (1995) 857-868.

31. HEINKE W., LEYLAND A., MATTHEWS A., BERG G., FRIEDRICH C., BROSZEIT E. *Evaluation of PVD nitride coatings, using impact, scratch and Rockwell-C adhesion test*. Thin Solid Films 270 (1995) 431-438.
32. LUGSCHEIDER E., KNOTEK O., WOLFF C., BÄRWULF S. *Structure and properties of PVD-coatings by means of impact tester*. Surface and Coatings Technology 116-119 (1999) 141-146.
33. BOUZAKIS K.-D., VIDAKIS N., DAVID K. *The concept of an advanced impact tester supported by evaluation software for the fatigue strength characterization of hard layered media*. Thin Solid Films 355-356 (1999) 322-329.
34. STOIBER M., PANZENBOCK M., MITTERER C., LUGMAIR C. *Fatigue properties of Ti-based hard coatings deposited onto tool steels*. Surface and Coatings Technology 142-144 (2001) 117-124.
35. CAIRNEY J.M., TSUKANO R., HOFFMAN M.J., YANG M. *Degradation of TiN coatings under cyclic loading*. Acta Materialia 52 (2004) 3229-3237.
36. MENDIBIDE C., STEYER P., FONTAINE J., GOUDEAU P. *Improvement of the tribological behavior of PVD nanostratified TiN/CrN coatings – an explanation*. Surface and Coatings Technology 201 (2006) 4119-4124.
37. STEYER P., MAGE A., PECH D., MENDIBIDE C., FONTAINE J., PIERSON J.-F., ESNOUF C., GOUDEAU P. *Influence of nanostructuration of PVD hard TiN-based films on the durability of coated steel*. Surface and Coatings Technology 202 (2008) 2268-2277.
38. HELBAWI H., ZHANG L., ZARUDI I. *Difference in subsurface damage in indented specimens with and without bonding layer*. International Journal of Mechanical Sciences 43 (2001) 1007-1121.
39. GUIBERTEAU F., PADTURE N.P., LAWN B.R. *Effect of grain size on hertzian contact damage in alumina*. Journal of the American Ceramic Society 77 (1994) 1825–1831.

40. CAI H., STEVENS KALCEFF M.A., LAWN B.R. *Deformation and fracture of mica-containing glass-ceramics in hertzian contacts*. Journal of Materials Research 9 (1994) 762–770.

CAPÍTULO V

Contacto esférico en sistemas recubiertos: influencia de la configuración microestructural del sustrato.

Tal como se mencionó en el Capítulo I, los recubrimientos para herramientas se han convertido en los últimos años en un elemento clave para el diseño de procesos de fabricación eficientes [1]. Ésta es una tendencia clara en operaciones de corte por arranque de viruta o de conformado, aunque el uso de recubrimientos duros en el primero está más establecido que en el segundo [2,3]. Son diversas las razones por la cuales la implementación de recubrimientos en utillajes de conformado es limitada, tal como lo mencionan Mitterer et al. [3], destacando entre ellas la escasa información referente a la respuesta tribomecánica en sistemas recubiertos. A diferencia de las operaciones convencionales de corte por arranque de viruta, donde el desgaste es el mecanismo de fallo predominante, el proceso de conformado implica solicitaciones complejas de tipo mecánico y térmico, además de mecanismos de adhesión, corrosión y en ocasiones de erosión. Particularmente en el conformado de chapas metálicas, campo de interés para este estudio, los utillajes están expuestos a cargas mecánicas muy elevadas y de carácter cíclico [4]. Bajo este criterio, la resistencia a la fatiga por contacto de herramientas recubiertas se convierte en un parámetro importante para su diseño.

Una revisión crítica de la escasa información existente en la literatura acerca de la respuesta tribomecánica de sistemas recubiertos orientados para aplicaciones de conformado (ver Capítulo III), permite concluir que ella se enfoca principalmente en evaluar propiedades tales como: la dureza, la resistencia al rayado, el coeficiente de fricción, y la resistencia al desgaste en función de la naturaleza de la capa y/o su arquitectura (monocapa o multicapa [3,5-11]) o la rugosidad en la superficie (por ejemplo Refs. [7,11,12]). En este sentido, tal parece que la configuración multicapa, convencionalmente basada en capas base de alta dureza a las cuales se superponen otras de bajo coeficiente de fricción, es la que brinda mejor respuesta en utillajes de

conformado. Por otra parte, las investigaciones que evalúan la influencia del sustrato en el desempeño de sistemas recubiertos (por ejemplo, Refs. [13,14]) son realmente minoritarias. Los trabajos realizados en este sentido se basan en el principio de mejorar la capacidad de soportar carga del material base a través de una modificación superficial del mismo, como fase previa a la deposición del recubrimiento duro. Así, Stoiber et al. y Podgornik et al. [13,14] han realizado tratamientos previos de difusión por plasma, por ejemplo procesos de nitruración, con el fin de mejorar la capacidad de soporte de carga del sustrato. Bajo estas condiciones, los aceros de herramienta recubiertos exhiben incrementos en la adherencia de capas duras, la capacidad de soportar cargas mecánicas y la resistencia al desgaste.

Desde el punto de vista del material a conformar, el uso de materiales de mayor resistencia (por ejemplo, los aceros avanzados de alta resistencia en la industria automotriz) implica mayores requisitos en los utillajes para el conformado de chapa metálica, lo que conlleva a una mayor demanda en la tenacidad del material aún cuando ello implique sacrificar la dureza. En este contexto, mejorar el desempeño de herramientas recubiertas para esta aplicación sólo se conseguirá mediante la combinación de una técnica de modificación superficial adecuada y un diseño microestructural óptimo en el sustrato. Esto último es particularmente cierto en el caso de los aceros de herramientas para trabajo en frío, donde las variables microestructurales tales como el tamaño, la forma, la composición química y la distribución de carburos primarios son relevantes en la definición de los mecanismos de fallo en estos materiales, tal como se mencionó en el Capítulo II.

En el Capítulo IV se han descrito los principales mecanismos de daño inducidos por contacto esférico en sistemas conocidos como “sustrato dúctil con capas duras”, donde la mayor parte de las investigaciones realizadas en este campo utilizan como material base diferentes calidades de aceros de herramienta [15-25]. Sin embargo, estos estudios se han centrado en la evaluación del agrietamiento, el desgaste y las propiedades antiadherentes intrínsecas al recubrimiento, siendo éstas sus principales variables de análisis.

De acuerdo a las ideas previamente expuestas, es evidente que se requiere el conocimiento de la influencia que ejerce la configuración microestructural del sustrato en el recubrimiento, si el rendimiento de estos sistemas quiere ser optimizado. Es por ello que el objetivo de este capítulo es evaluar la respuesta mecánica al contacto esférico, tanto bajo solicitaciones de carga monotónica como cíclica, de tres calidades de aceros de herramienta para trabajo en frío

recubiertos con nitruro de titanio por la técnica de PVD. En la figura 5-1 se presentan los tres sistemas recubiertos estudiados, siendo la variable principal el sustrato. La diferencia entre los tres sustratos se basa en su configuración microestructural, la cual se obtiene a partir de la composición química, o bien, mediante la ruta de procesamiento: fundición y forja convencional en comparación con la pulvimetalurgia (PM). La primera determina la naturaleza química de los carburos existentes, mientras que la segunda define el tamaño y la distribución de la segunda fase. En cuanto al recubrimiento, se seleccionó con base a su amplia aplicación en el mercado y cuya configuración consiste en una capa de anclaje seguida por una monocapa columnar de TiN, descrita detalladamente en el Capítulo III, depositada por arco catódico reactivo. Esta técnica de PVD es una de las más utilizadas en la industria, debido a que no induce cambios en la geometría final del componente además de implicar tiempos bajos en el crecimiento de capas, comparado con otras técnicas de PVD.

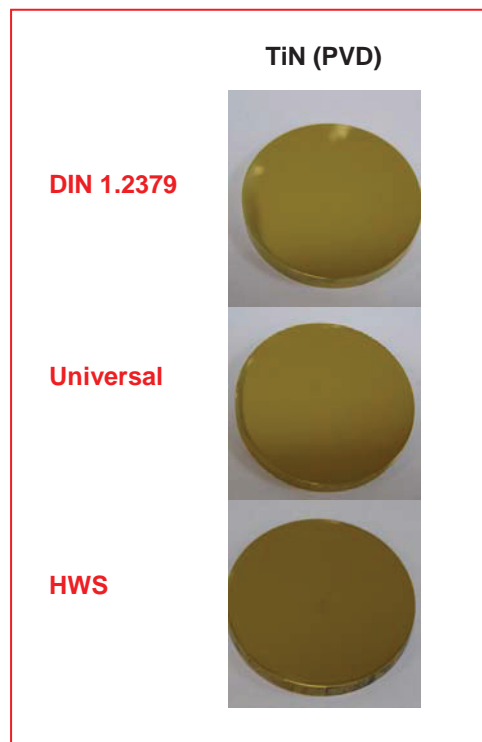


Figura 5 - 1 Muestras utilizadas para evaluar la influencia del sustrato para un mismo recubrimiento.

5.1 PROTOCOLO DE EVALUACIÓN DE SISTEMAS RECUBIERTOS: VARIABLE SUSTRATO

El diagrama de flujo descrito en la figura 5-2 representa de forma esquemática y secuencial el protocolo utilizado para determinar la influencia de la configuración microestructural del acero de herramienta en el sistema sustrato-recubrimiento. Como paso inicial se realizó un ensayo de rayado estandarizado, con el fin de detectar capas débilmente adheridas producto del proceso de deposición. La delaminación súbita generada en este ensayo suele estar vinculada a la presencia de elevados esfuerzos residuales, ya sea por efecto de la diferencia en coeficientes de expansión térmica o en las constantes elásticas de los materiales. Convencionalmente, la primera aparición del sustrato al aplicar cargas iguales o superiores a 30 N suele indicar una adherencia satisfactoria para aplicaciones de corte por arranque de viruta [2]. Posteriormente, para verificar que la dureza intrínseca de los recubrimientos fuese semejante, independientemente del sustrato, se llevaron a cabo ensayos de indentación instrumentada. Tras determinar la dureza, se aplicó el protocolo de indentación esférica, el cual consistió en:

- Aplicar cargas monotónicas (P) en un rango de 50 a 4000 N con incrementos de 100 N.
- Aplicar cargas máximas cíclicas (P_{\max}) equivalentes a una fracción de la carga crítica monotónica (P_{cl}), decreciendo progresivamente en intervalos de 100 N hasta no evidenciar mecanismos de daño (por ejemplo grietas circunferenciales en la superficie del recubrimiento) después de aplicar 10^6 ciclos. Adicionalmente, con el fin de comparar los resultados entre los tres sistemas, fue necesario evaluar la respuesta mecánica a P_{\max} del mismo nivel de la carga crítica monotónica de los aceros 1.2379 y HWS recubiertos.

Los detalles experimentales (estado del arte, equipo, parámetros y metodología) del ensayo de rayado y la indentación instrumentada han sido previamente dados en el apartado 3.5 del Capítulo III. De igual forma, los datos del equipo, el dispositivo y los parámetros utilizados para el ensayo de indentación esférica, bajo solicitaciones monotónicas y cíclicas, así como las técnicas de caracterización para determinar los mecanismos de daño, se han descrito previamente en el apartado 4.2 del Capítulo IV.

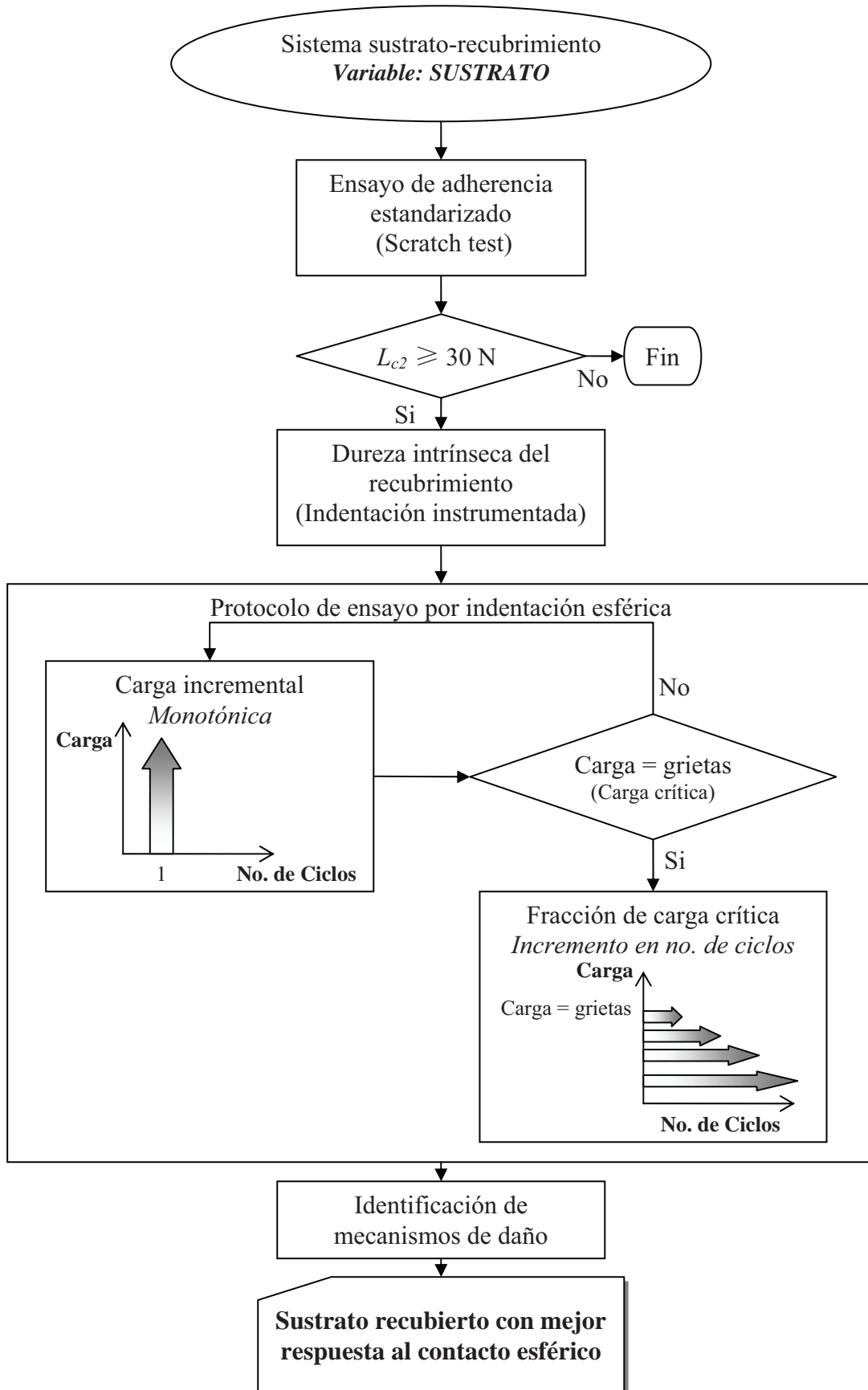


Figura 5 - 2 Diagrama de flujo correspondiente al protocolo de evaluación de la influencia del sustrato sobre la respuesta mecánica a cargas de contacto en sistemas recubiertos.

5.2 RESISTENCIA AL RAYADO Y DUREZA INTRÍNSECA DEL NITRURO DE TITANIO DEPOSITADO SOBRE ACEROS DE HERRAMIENTA CON DISTINTAS CONFIGURACIONES MICROESTRUCTURALES.

El ensayo de rayado (*scratch test*) se realizó siguiendo el mismo procedimiento descrito en el apartado 3.5.6. Aún cuando los tres sistemas poseen una adherencia elevada (>30 N), la tabla 5-1 pone en evidencia que mediante este método es difícil establecer una diferencia clara entre los tres sistemas, al menos bajo el criterio de los tres mecanismos de daño establecidos como: aparición de daño cohesivo (L_{c1}), inicio de la delaminación (L_{c2}) y delaminación acusada del recubrimiento (L_{c3}), tal como sugiere la norma correspondiente [26].

Tabla 5 - 1 Valores de carga crítica para la aparición de daño producto del ensayo de rayado.

	L_{c1} (N) Aparición de daño cohesivo	L_{c2} (N) Aparición del sustrato	L_{c3} (N) Delaminación acusada del recubrimiento
TiN (PVD) + 1.2379	31 ± 1	67 ± 2	94 ± 1
TiN (PVD) + Universal	26 ± 3	54 ± 11	87 ± 5
TiN (PVD) + HWS	34 ± 2	62 ± 1	104 ± 4

La semejanza entre los mecanismos de daño de los sistemas TiN+1.2379, TiN+Universal y TiN +HWS concuerda con la mínima diferencia entre los valores de carga crítica antes descritos (figura 5-3). En este sentido, se obtuvo que el daño en los tres sistemas inició con la aparición de grietas tensiles en el contorno del canal del rayado, siguiendo paralelamente el desplazamiento del indentador (figuras 5-3a, 5-3d y 5-3g). En términos de la aparición del sustrato, se observó la presencia de pequeños “desconches” en la periferia del canal (figuras 5-3b, 5-3e y 5-3h), así como delaminación por un mecanismo de *buckling*. Este último se hace más evidente para el nivel de carga crítica L_{c3} (figuras 5-3c, 5-3f y 5-3i). El pandeo o *buckling* es un mecanismo de fallo común en capas finas, cuyos espesores no exceden las $10 \mu\text{m}$, y se produce por un mecanismo de flexión del recubrimiento como respuesta al apilamiento de material delante del indentador en movimiento [27].

En términos generales, el ensayo de rayado ha permitido establecer que cualquiera de los tres sustratos brinda una adherencia significativamente elevada bajo estas sollicitaciones de contacto deslizante y carga incremental.

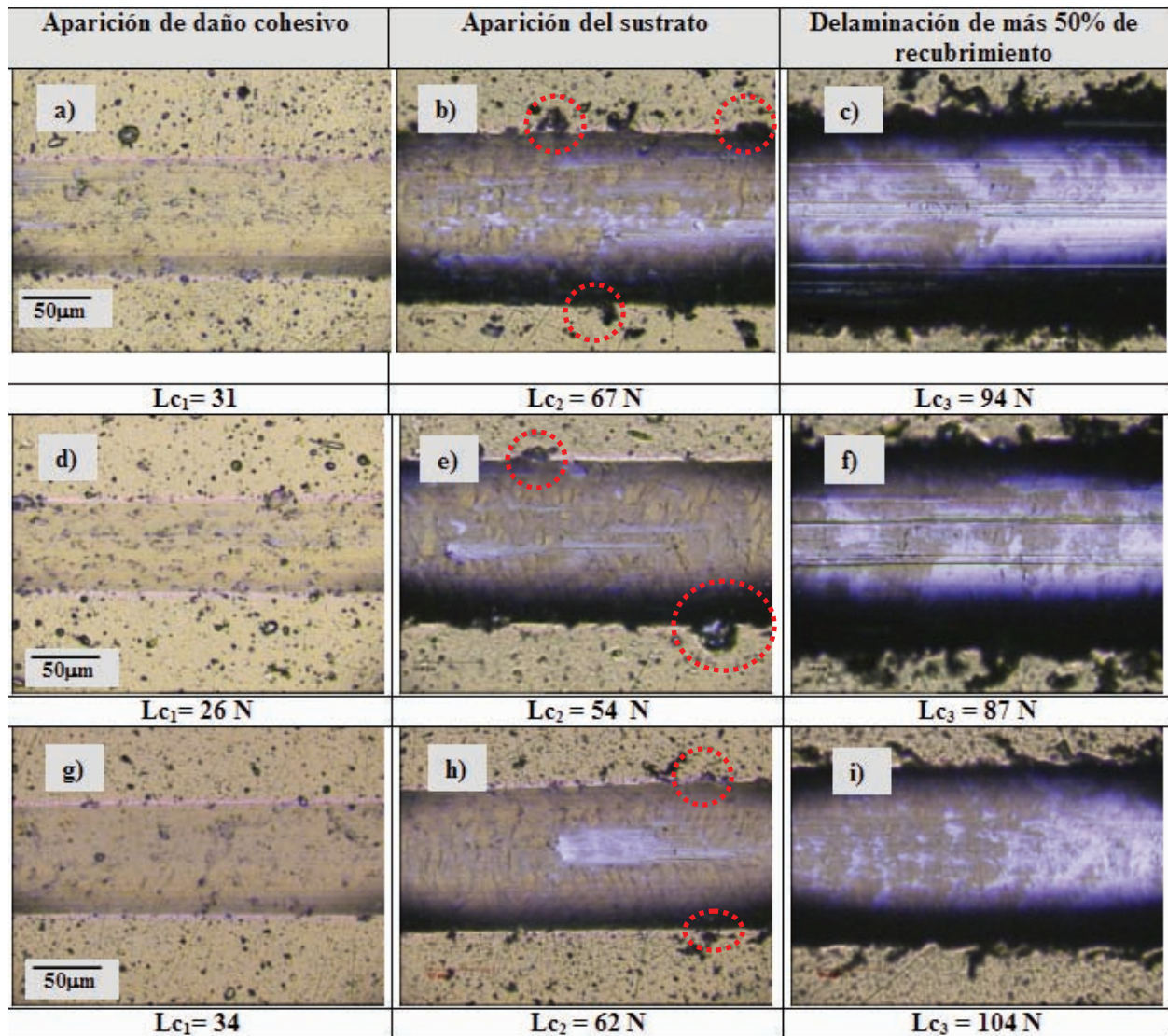


Figura 5 - 3 Micrografías de los canales de rayado y daños críticos observados en los sistemas: (a-c) TiN (PVD)+1.2379; (d-f) TiN (PVD)+Universal y (g-i) TiN (PVD)+HWS.

Referente al ensayo de indentación instrumentada, en la figura 5-4 se exhibe el perfil de variación de la dureza en función de la profundidad de penetración de indentación, observando una respuesta equiparable para los tres sistemas. Los perfiles presentan una meseta o “plateau” con los valores más elevados de dureza registrados a una profundidad de penetración de entre 5 y 10% del espesor de la capa. Dichos valores corresponden a la dureza intrínseca del recubrimiento. En la tabla 5-2 se presentan los valores promedio y la desviación estándar de la dureza intrínseca del recubrimiento de TiN, depositado sobre las distintas calidades de acero de herramienta para trabajo en frío.

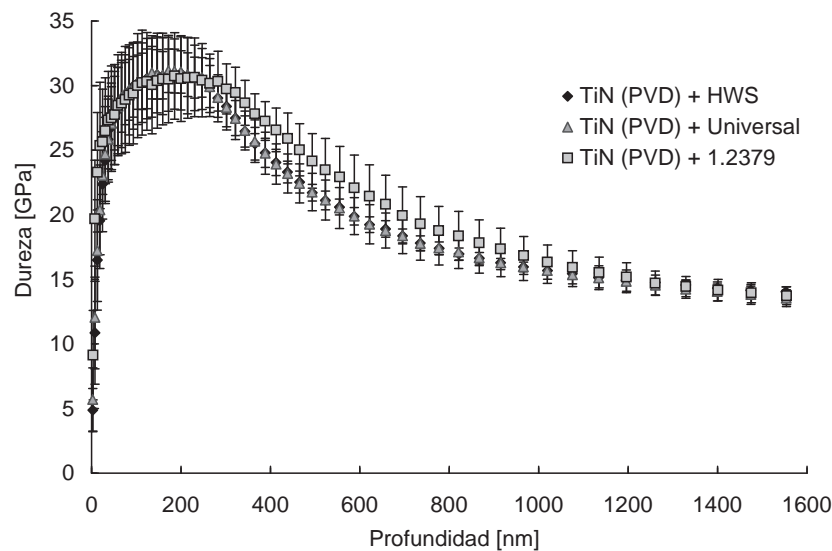


Figura 5 - 4 Perfiles de dureza en función del desplazamiento para los sistemas TiN (PVD) + 1.2379, TiN (PVD)+Universal y TiN (PVD)+HWS.

Conforme incrementa la carga ($> 20\text{mN}$), los valores de dureza tienden a disminuir hasta alcanzar valores cercanos al del material base (figura 5-4). Considerando el carácter columnar del TiN (PVD), la dureza efectiva de cada sistema debe ser atribuida a una combinación de mecanismos en términos de deformación elástica y desplazamientos inter-columnares entre los bordes de grano [28]. Este último se genera por un efecto de redistribución de esfuerzos en el recubrimiento columnar, en un intento por seguir la deformación plástica del acero de herramienta para trabajo en frío.

Tabla 5 - 2 Valores intrínsecos de dureza del TiN (PVD) depositado sobre aceros de herramienta con distintas configuraciones microestructurales.

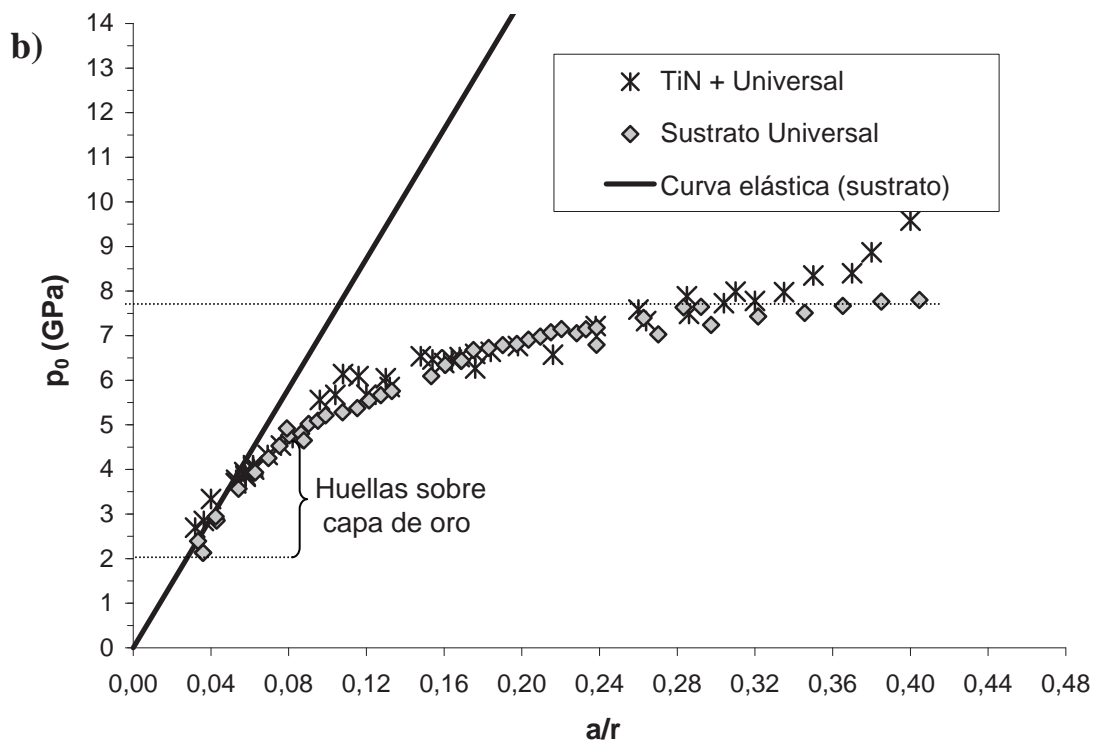
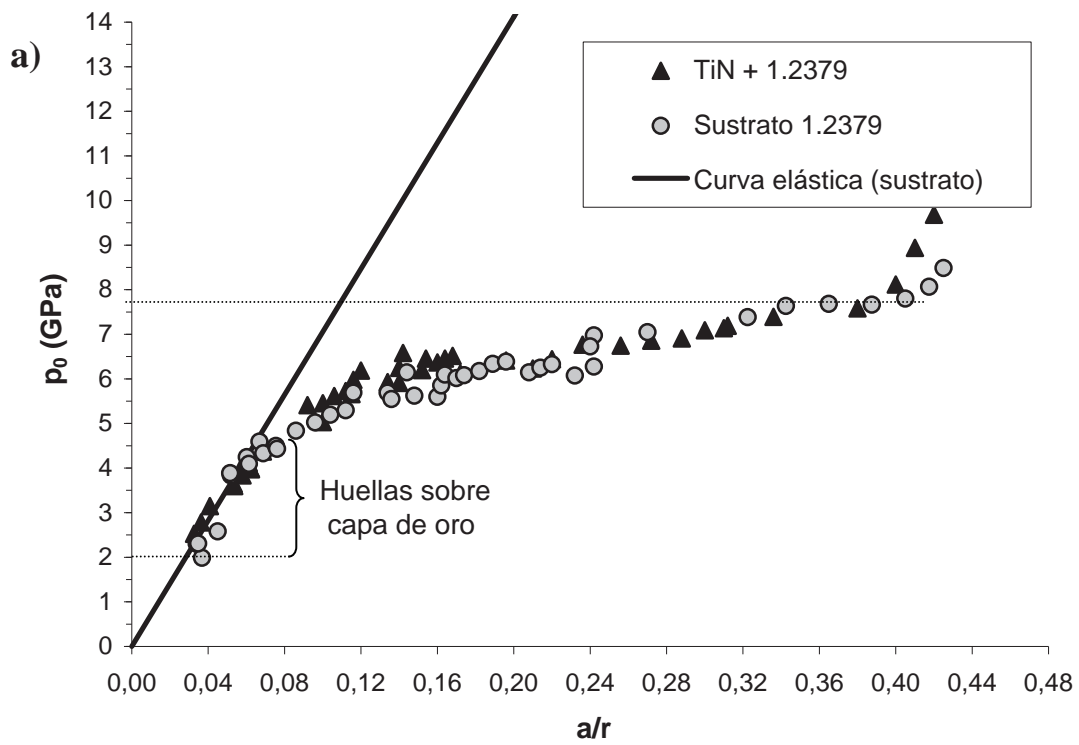
Recubrimiento	Sustrato	$H_{\text{recubrimiento}}$ (GPa)
TiN (PVD)	1.2379	$30,4 \pm 3,6$
TiN (PVD)	Universal	$30,9 \pm 1,9$
TiN (PVD)	HWS	$30,6 \pm 3,0$

5.3 RESPUESTA AL CONTACTO POR INDENTACIÓN ESFÉRICA BAJO SOLICITACIONES DE CARGA MONOTÓNICA.

La aplicación de carga mediante indentación esférica ha permitido estimar curvas de esfuerzo-deformación en diversos materiales homogéneos de carácter elástico, elasto-plástico y cuasi-plástico (por ejemplo Refs. [29-32]). Adicionalmente en sistemas recubiertos las curvas esfuerzo - deformación adquiridas por la misma técnica han sido empleadas para estimar propiedades mecánicas intrínsecas del recubrimiento, como la tenacidad a la fractura [17,18]. A diferencia de estos estudios, en el presente trabajo se ha utilizado el contacto esférico para valorar el comportamiento global del sistema sustrato-recubrimiento a la aplicación de cargas, tanto monotónicas como cíclicas, en términos de la aparición de diferentes mecanismos de daño. En este sentido, la estimación de esfuerzos o deformaciones máximas localizadas para extraer las propiedades mecánicas de la capa o la intercara queda fuera de los objetivos aquí previstos.

Con los valores de la carga aplicada durante el ensayo de contacto (P), el radio del indentador (r) y el radio de la huella residual (a), se estimó la presión media generada por la indentación ($p_0 = P/\pi \cdot a^2$). Posteriormente, los valores de presión media o esfuerzos por indentación se graficaron en función de la deformación inducida por la indentación (a/r). Asimismo, se realizaron ensayos de contacto esférico monotónico sobre la superficie desnuda de los tres aceros de herramienta, con el fin de analizar la influencia del sustrato en el comportamiento global del sistema. En la figura 5-5 se presentan las curvas de las tres calidades de aceros tanto desnudos como recubiertos.

A niveles bajos de carga los sustratos exhiben una recuperación total en la profundidad de penetración de la indentación cuando la carga es retirada. Bajo este criterio, la solución básica hertziana fue utilizada para predecir la relación lineal de la curva esfuerzo-deformación, de acuerdo a la ecuación 4-2. El uso de la solución analítica hertziana para predecir la respuesta lineal elástica de los sistemas aquí evaluados se sustenta en el buen ajuste entre las curvas teórica y experimental para los niveles más bajos de p_0 , tal como se observa en la figura 5-5. Esta última curva se adquirió midiendo el diámetro de las huellas residuales impresas sobre una capa muy fina de oro (en el orden de nanómetros), misma que fue depositada previamente en la superficie de los sustratos desnudos y los sistemas recubiertos.



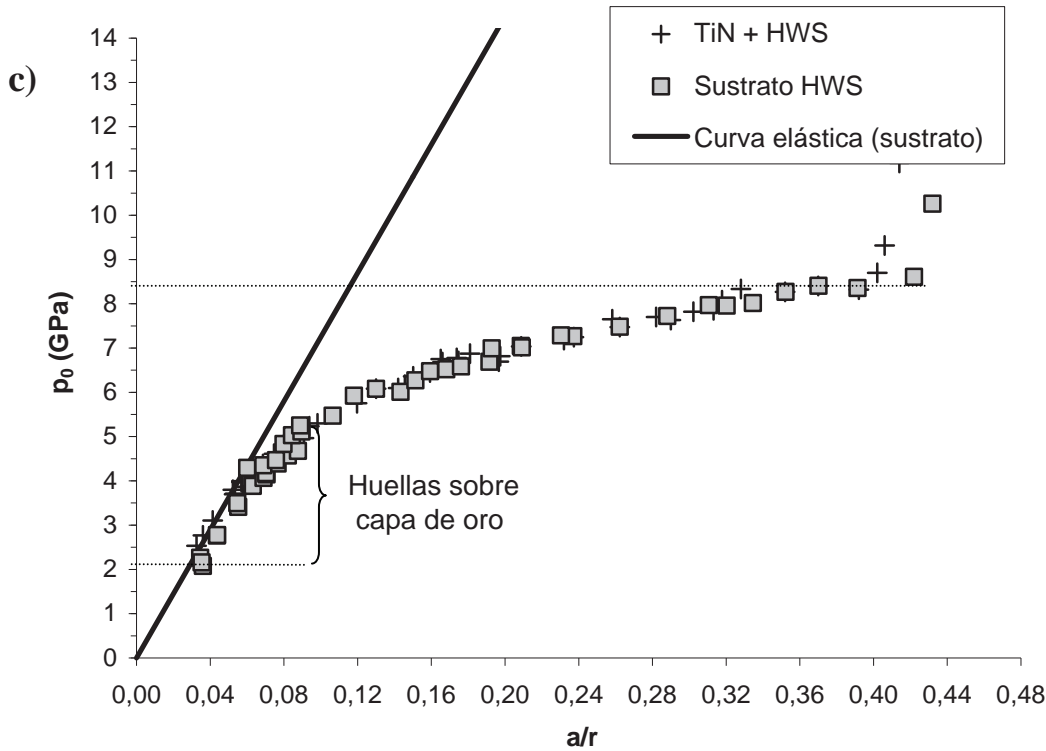


Figura 5 - 5 Curvas presión de indentación- deformación para los tres sustratos desnudos y recubiertos:
a) TiN (PVD) + 1.2379, b) TiN (PVD) + Universal y c) TiN (PVD) + HWS.

En lo que se refiere a la deformación irreversible, la presión media para el inicio de la plasticidad (p_y) de los aceros desnudos y recubiertos fue estimada a partir del perfil de las huellas adquiridas sobre la superficie recubierta con oro. La figura 5-6a ilustra la evolución del perfil de profundidad sobre un acero 1.2379 desnudo. En este caso, la deformación del acero es exclusivamente elástica a niveles bajos de presión, pero conforme esta última incrementa se hace evidente la deformación plástica. La transición del régimen elástico al plástico se observa a niveles de presión media de 2,6, 2,9 y 2,8 GPa para los aceros 1.2379, Universal y HWS, respectivamente. Considerando que la presión de contacto para observar una huella residual en metales es del orden de $p_y \approx 1,1 Y$ (ec. 4-3), donde Y es el límite elástico a compresión uniaxial, los valores de p_y estimados por este método concuerdan satisfactoriamente con aquellos exhibidos por los aceros de herramienta para trabajo en frío estudiados, los cuales oscilan en un rango de 2,2 a 2,6 GPa.

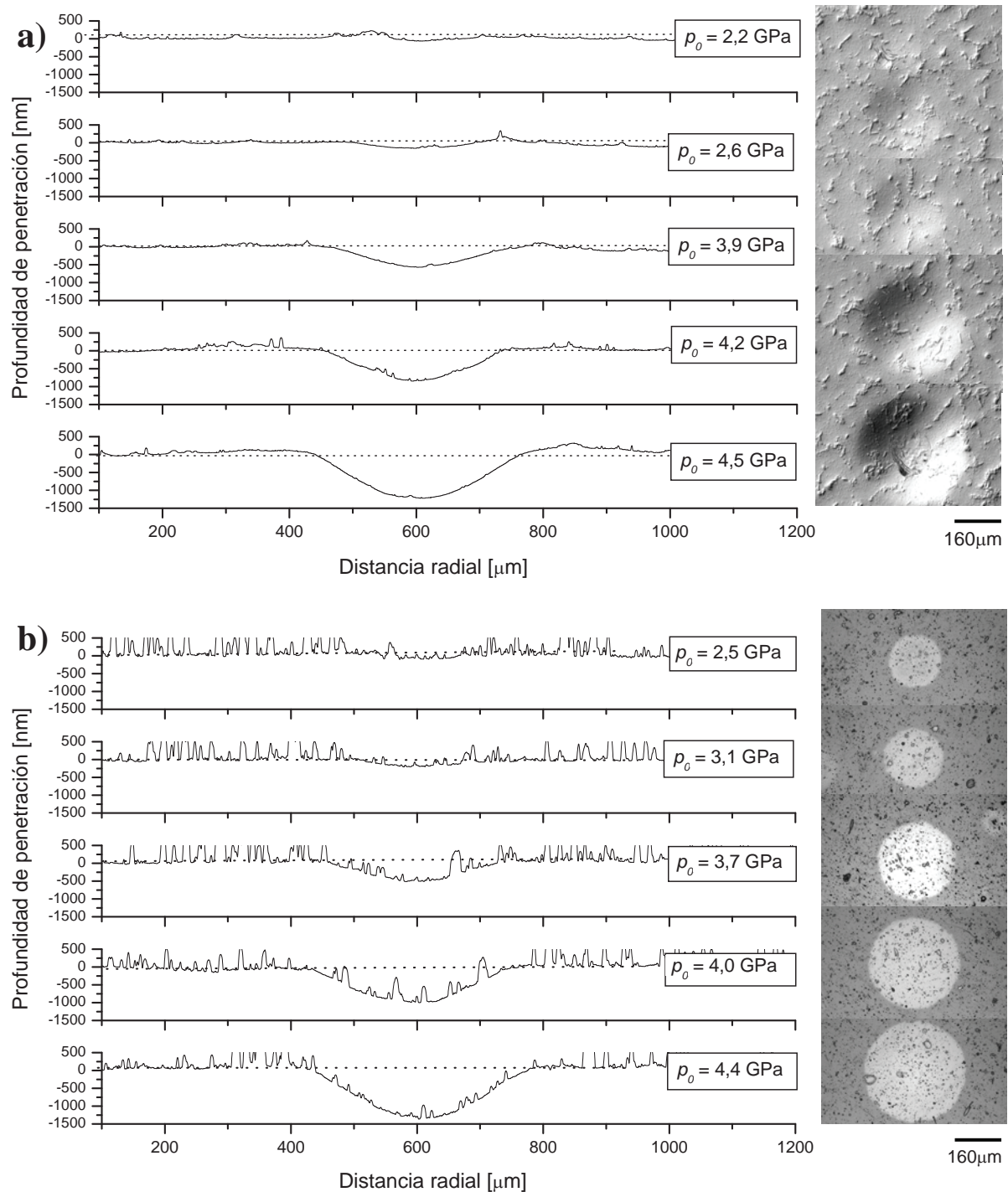


Figura 5 - 6 Profundidad y huellas residuales en: a) acero desnudo 1.2379 y b) TiN(PVD) + 1.2379.

La influencia de la capa fina en el inicio de la deformación plástica del sistema sustrato-recubrimiento fue analizada siguiendo el mismo protocolo experimental antes mencionado. Los resultados indican que el recubrimiento cerámico no influye significativamente en el inicio de la deformación plástica del sistema (figura 5-6b). Incluso, para los tres sistemas TiN (PVD) + 1.2379, TiN (PVD) + Universal y TiN (PVD) + HWS, los datos experimentales de la curva presión-deformación tanto del sustrato desnudo como del recubierto se solapan

conforme incrementa la presión media aplicada (figura 5-5). Este fenómeno concuerda con el valor bajo procedente de la relación entre el espesor de capa ($\sim 2\mu\text{m}$) y la dimensión de la esfera utilizada como indentador (en el orden de mm), lo que induce a localizar el máximo esfuerzo cortante en el interior del sustrato [15,33]. De esta forma se podría afirmar que el recubrimiento cerámico no afecta el inicio y la subsiguiente deformación plástica del sistema, por lo tanto ambos fenómenos son gobernados mayoritariamente por la deformación del sustrato.

Aún cuando los indentadores de carburo cementado son más duros y rígidos que los aceros recubiertos, los elevados esfuerzos de contacto a los que están sometidos durante el ensayo pueden resultar en la pérdida de esfericidad de los mismos (por ejemplo aplanamiento de la punta). Es por ello que las bolas del indentador fueron sistemáticamente inspeccionadas, y de ser necesario reemplazadas por esferas nuevas. Esta sustitución se volvió más frecuente cuando se aplicaron los niveles de presión más elevados para obtener las curvas experimentales esfuerzo-deformación de la figura 5-5. A niveles altos de deformación la respuesta al contacto evoluciona a un régimen totalmente plástico. Conforme la carga incrementa, la huella de indentación y la zona plástica en el sustrato también aumentan. Cuando la zona plástica ha alcanzado la superficie libre, rodeando completamente la región del indentador, se puede decir que la presión de contacto ha alcanzado un valor equivalente a la dureza del sustrato [29]. En este sentido, los aceros de herramienta desnudos y recubiertos experimentan un nivel de saturación cuando $p_0 \approx 3,2Y$, donde el incremento en la carga aplicada no conlleva al aumento en los valores de deformación.

La evolución del daño inducido por el indentador de radio de 1,25 mm, en especímenes no recubiertos con oro, fue inspeccionada mediante microscopía óptica. Conforme se aplicó una carga incremental fue evidente la aparición de deformación plástica en el sistema. A niveles de carga en el rango de 800 a 1000 N, muy por encima del valor de p_y , la presencia de esfuerzos de tensión radial en la periferia de la huella [17,18,34] son lo suficientemente elevados para generar grietas circunferenciales en la superficie del recubrimiento (figura 5-7). Si el recubrimiento no influye en la respuesta plástica del sistema recubierto, se puede inferir que el agrietamiento de la capa es gobernada por la transferencia de deformación plástica del sustrato al recubrimiento. Es decir, la capa al poseer espesores tan finos se comporta como una membrana sometida a flexión en la periferia del contacto, en un intento por seguir la deformación del sustrato. Por lo tanto, y debido a que los tres sustratos exhiben una respuesta similar, en términos de deformación, la

carga crítica (P_{cl}) y la presión media crítica para la aparición de grietas circunferenciales (p_{cl}) se espera que sea similar. En la tabla 5-3 se confirma experimentalmente esta mínima variación, y estos valores pueden ser usados como referencia para fines comparativos con aquellos que se estiman bajo solicitaciones de carga cíclica más adelante.

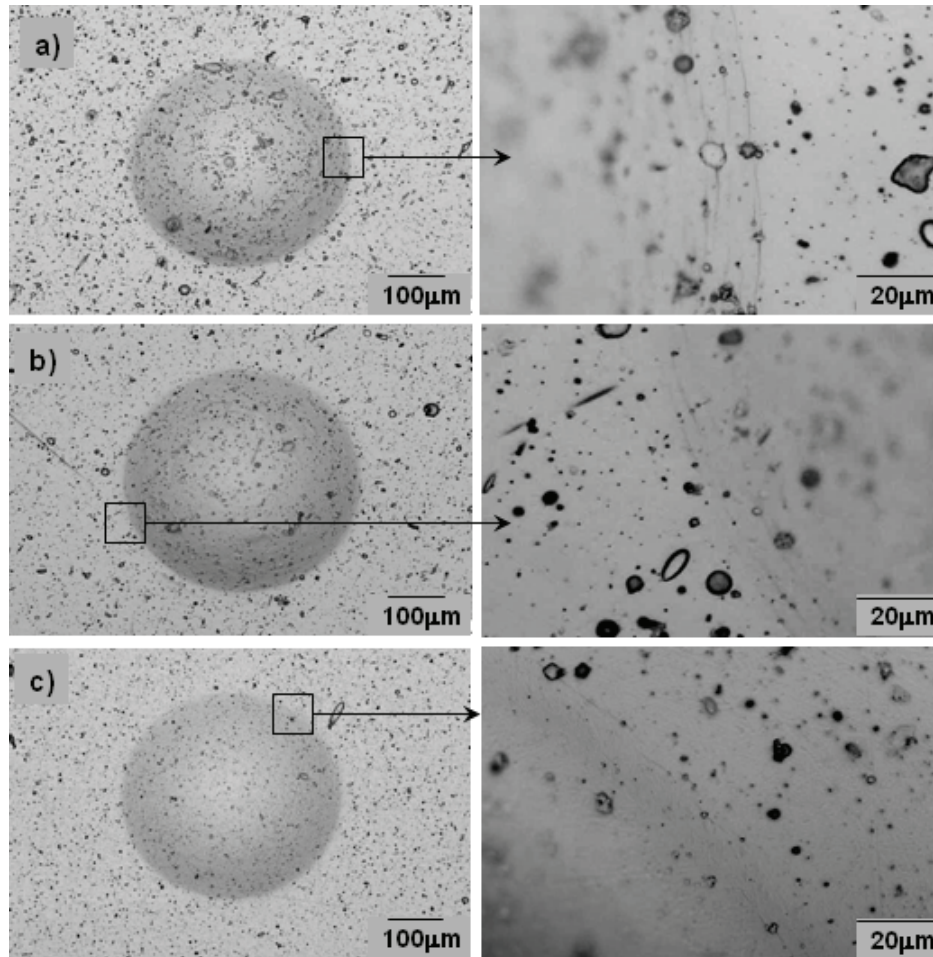


Figura 5 - 7 Grietas circunferenciales observadas bajo solicitaciones de carga monotónica sobre la superficie del recubrimiento de TiN depositado por PVD sobre los aceros de herramienta:

a) 1.2379 (800 N), b) Universal (1000 N) y c) HWS (900 N).

Tabla 5 - 3 Cargas y presiones críticas de indentación esférica bajo solicitaciones de carga monotónica y cíclica.

Sistemas recubiertos	Carga crítica monotónica para la aparición de grietas P_{c1} [N]	Presión crítica monotónica para la aparición de grietas p_{c1} [GPa]	Carga crítica cíclica para la aparición de grietas P_{f1} [N]	Presión crítica cíclica para la aparición de grietas p_{f1} [GPa]	Carga crítica cíclica para la aparición de daño cohesivo P_{f2} [N]	Presión crítica cíclica para la aparición de daño cohesivo p_{f2} [GPa]	Carga crítica cíclica para la delaminación P_{f3} [N]	Presión crítica cíclica para la delaminación p_{f3} [GPa]
TiN+1.2379	800	6,4	500	5,6	500	5,6	500	5,6
TiN+Universal	1000	6,6	600	5,8	600	5,8	800	6,0
TiN + HWS	900	6,7	500	5,9	500	5,9	---	---

Las grietas circunferenciales en el recubrimiento fue el único daño observado en el sistema TiN (PVD) + HWS, aún cuando el nivel de carga aplicado llegó a ser del orden de 4000 N. En contraparte, los sistemas cuyos sustratos fueron aceros de herramienta procesados por fundición y forja convencional presentaron grietas radiales fuera de la zona de contacto (figura 5-8). Este fenómeno se observó a niveles elevados de carga, donde bajo estas condiciones suelen desarrollarse esfuerzos de tensión de carácter circunferencial en la periferia del contacto [35,36].

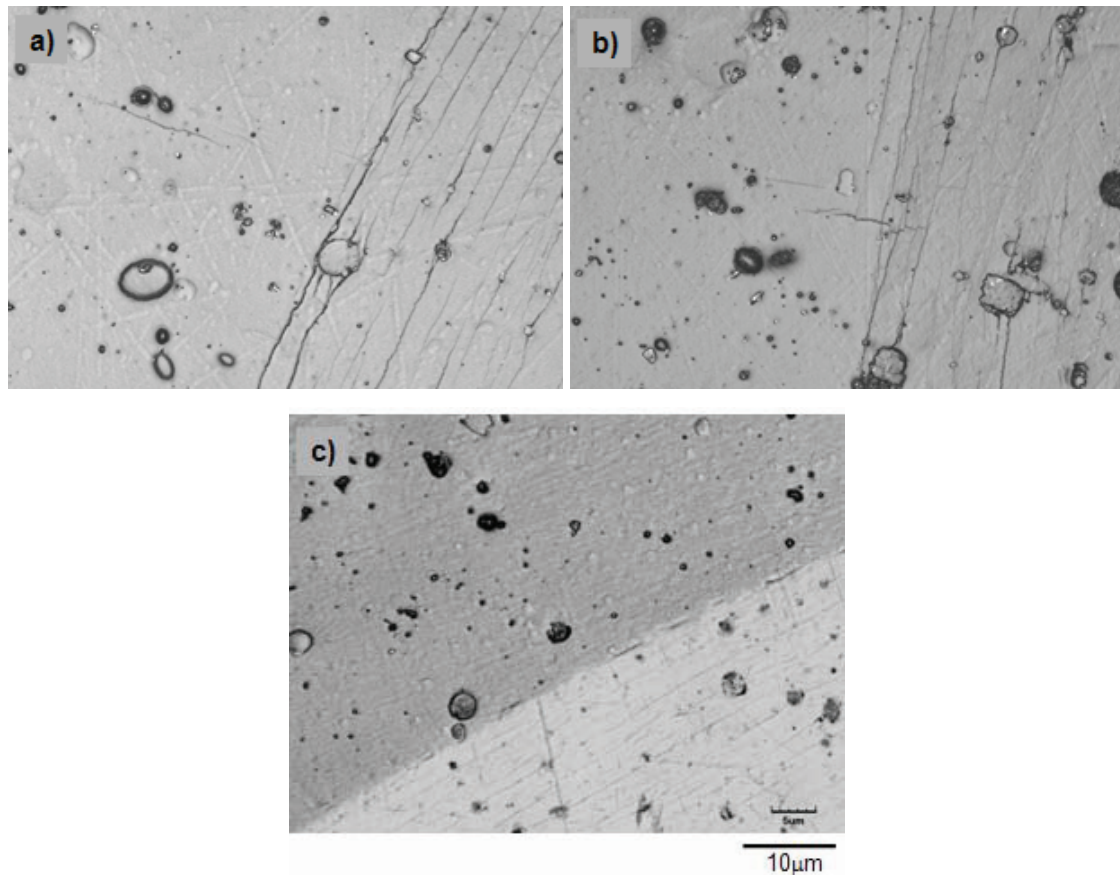


Figura 5 - 8 Secciones del contorno de huellas residuales donde se distinguen fisuras radiales en la superficie de los sistemas: a) TiN + 1.2379 (2000 N), b) TiN + Universal (3500 N), así como la ausencia de ellas en el sistema c) TiN +HWS (4000 N).

A diferencia de lo encontrado en referencia a la aparición de grietas circunferenciales, se observaron discrepancias en términos de la carga aplicada para la aparición de las fisuras radiales, aún cuando la respuesta a la deformación plástica siguió siendo similar para los tres sistemas recubiertos. En este sentido, mientras que el acero Universal recubierto requirió la aplicación de una carga de 3500 N para la aparición de grietas radiales, en la superficie del sistema TiN + 1.2379 éstas fueron evidentes a partir de una carga de 2000 N. Considerando que las propiedades intrínsecas del recubrimiento y la resistencia a la adhesión en la intercara son semejantes para los

tres sistemas evaluados, las diferencias en términos de la aparición de grietas radiales deben estar directamente relacionadas con la configuración microestructural de las tres calidades de acero evaluadas. Esta hipótesis será evaluada y validada experimentalmente más adelante, con ensayos adicionales realizados en cada acero de herramienta sin recubrir.

5.4 RESPUESTA AL CONTACTO POR INDENTACIÓN ESFÉRICA BAJO SOLICITACIONES DE CARGA CÍCLICA

Los ensayos de fatiga por contacto se diseñaron para evaluar la susceptibilidad a la aparición de diferentes mecanismos de daño en los aceros de herramienta recubiertos, ya sea al incrementar el nivel esfuerzo para un determinado número de ciclos, o bien, aumentando el número de ciclos para un nivel específico de esfuerzo. Los resultados experimentales bajo solicitaciones de carga cíclica muestran que los tres sustratos recubiertos no sólo exhiben una aparición prematura de grietas circunferenciales, sino también presentan otros mecanismos de fallo no observados bajo solicitaciones de carga monotónica (figura 5-9). En la figura 5-10 se esquematiza la evolución progresiva del daño detectado en los tres sistemas recubiertos, específicamente para una condición de carga máxima (P_{\max}) de 800 N aplicada en un rango de ciclos de 10^4 a 10^6 . De la figura 5-10 cabe destacar que las micrografías corresponden a secciones de la huella residual, concretamente en la periferia de la indentación.

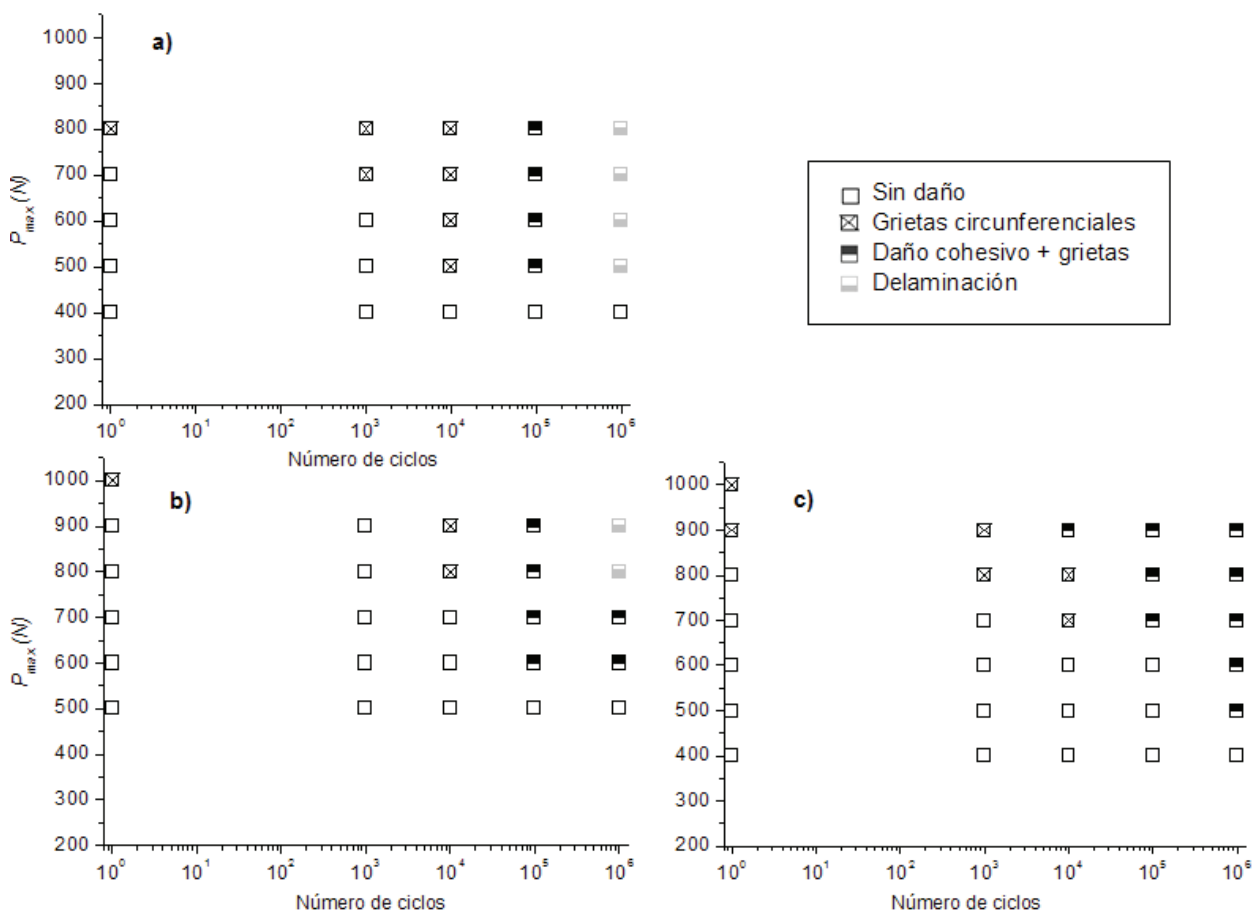


Figura 5 - 9 Diagrama de carga máxima aplicada en función del número de ciclos para los sistemas: a) TiN (PVD) + 1.2379, b) TiN (PVD) + Universal, y c) TiN (PVD) + HWS.

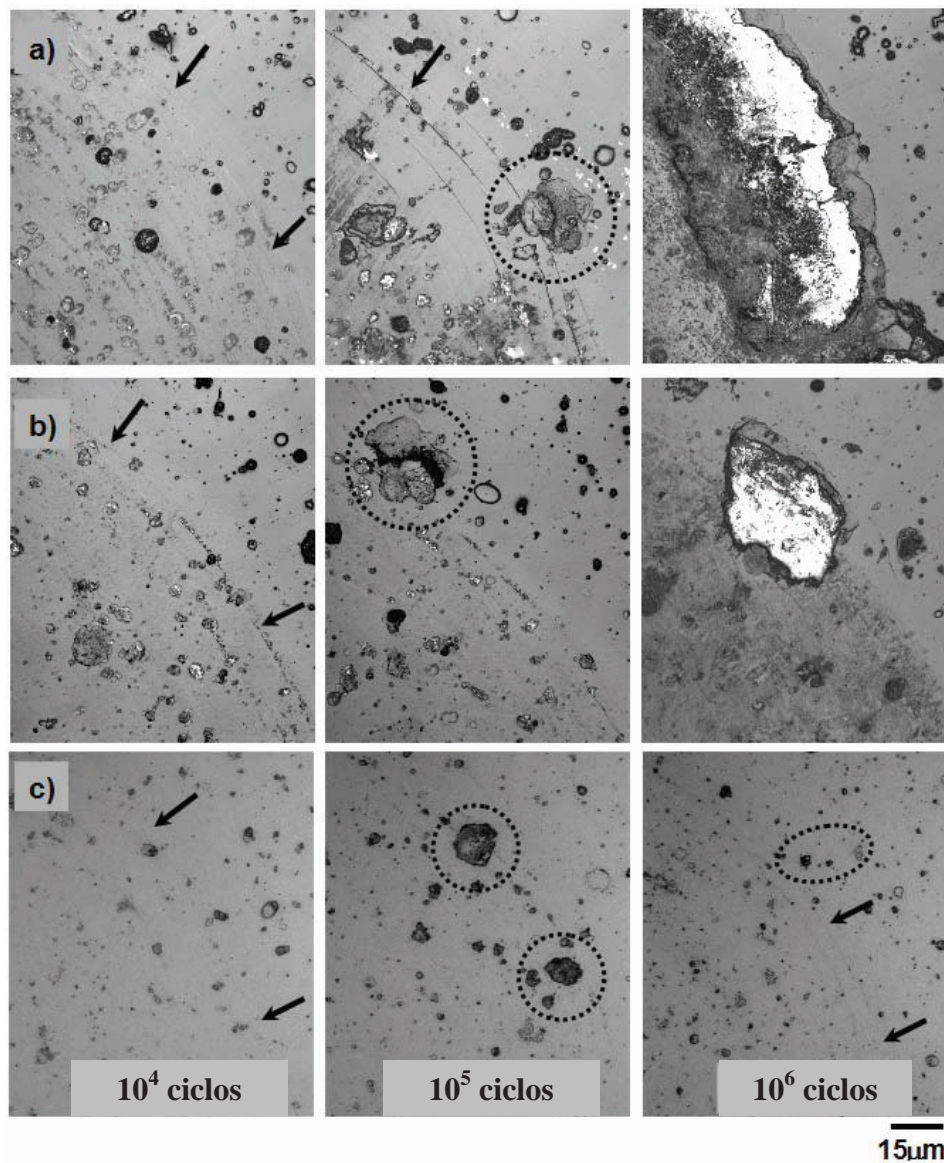


Figura 5 - 10 Micrografías que esquematizan la evolución del daño al incrementar el número de ciclos bajo la aplicación de un nivel de carga máxima de 800 N sobre los sistemas: a) TiN (PVD) + 1.2379, b) TiN (PVD) + Universal, y c) TiN (PVD) + HWS.

Las grietas circunferenciales, visibles en la superficie del recubrimiento, aparecen después de un determinado número de ciclos y aplicando cargas máximas cíclicas menores que la carga crítica monotónica. En este sentido, el agrietamiento emergió a niveles de carga cíclica máxima (P_{f1}) del orden del 55 al 63 % del valor de P_{c1} (tabla 5-3), considerando una vida a fatiga sin daño (infinita) de 10^6 ciclos. A mayor carga aplicada y/o número de ciclos, los sistemas recubiertos desarrollaron un agrietamiento múltiple, conservando el mismo patrón circunferencial en el interior de la cavidad de la huella, para un determinado nivel de carga e incrementando el número de ciclos. Sucesivamente, se observaron desconches de carácter cohesivo en la periferia de la huella de los tres sistemas, siendo éste el escenario final de daño para el acero HWS

recubierto (dentro del rango de cargas y número de ciclos evaluados en este estudio). Por su parte, la capa de TiN depositada sobre los aceros 1.2379 y Universal presentó daños de carácter adhesivo cuando los ensayos de fatiga por contacto se realizaron a 10^6 ciclos (figuras 5-11a y 5-11b). Sin embargo, la delaminación del recubrimiento en el acero 1.2379 se evidenció a niveles de P_{\max} inferiores que en el sustrato Universal. En la figura 5-11 se observa la presencia de un anillo de óxido dentro de la huella residual. En el Capítulo VI se discutirá su origen con más detalle.

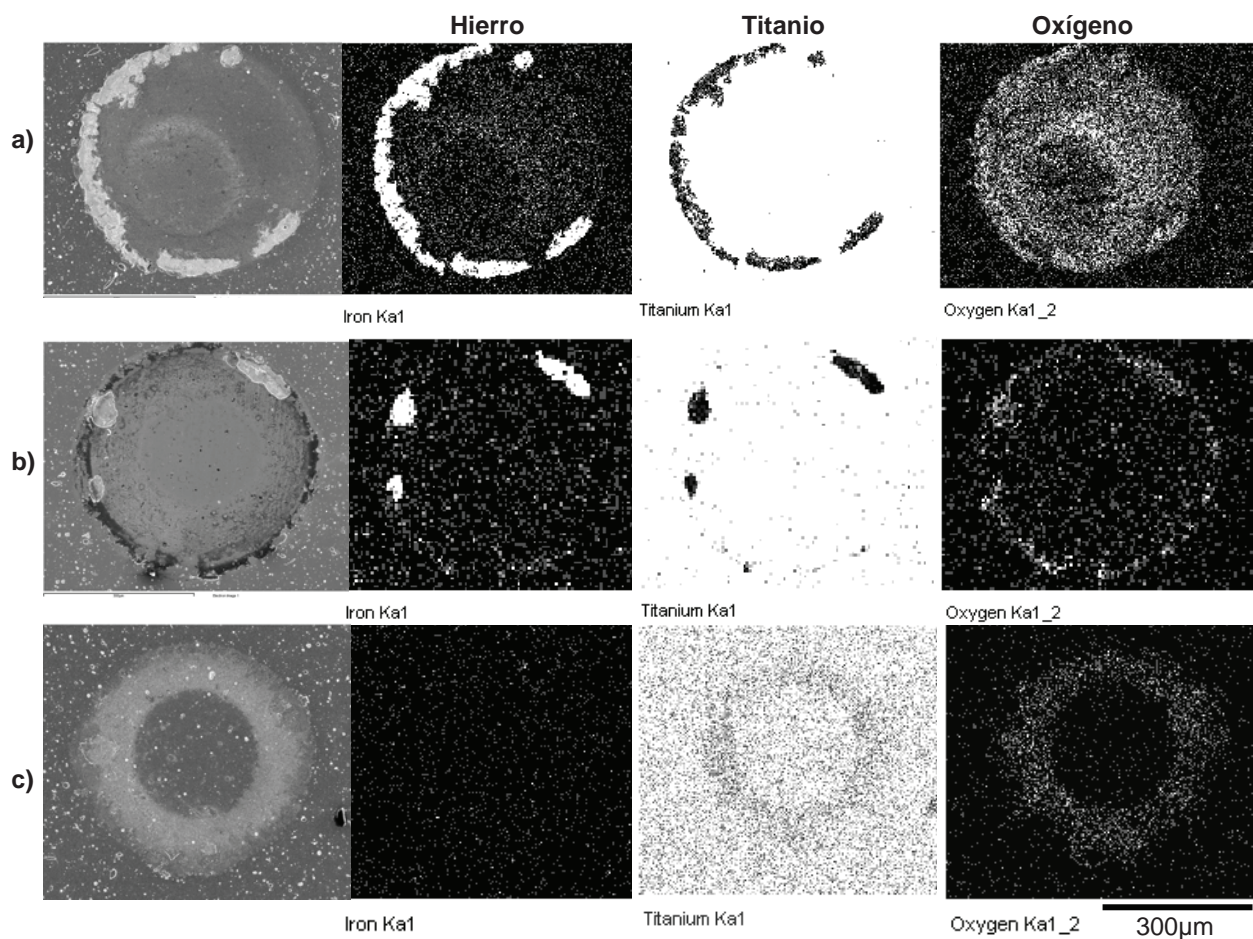


Figura 5 - 11 Mapas de elementos adquiridos por SEM de las huellas residuales correspondientes a una carga de 800 N aplicada durante 10^6 ciclos de los sistemas: a) TiN+1.2379, b) TiN+Universal y c) TiN+HWS

El patrón múltiple de agrietamiento observado en los tres sistemas recubiertos ha sido previamente reportado por Bantle y Mathews [33], autores que lo describieron como “zona intermedia”. Ellos atribuían dicho mecanismo de daño a la superposición de esfuerzos cortantes inducidos por la deformación plástica de un sustrato dúctil, así como a la fuerza de fricción generada entre el indentador y el recubrimiento durante el ensayo de indentación. Los autores

evidenciaron un incremento en el diámetro y volumen de la cavidad de la huella conforme aumentaba el número de ciclos. En este contexto, la aparición de grietas circulares bajo solicitaciones de carga cíclica, a niveles siempre menores que P_{cl} , se podría atribuir a la deformación acumulada que experimenta el sistema hasta alcanzar una profundidad crítica. En este punto la capa dura experimenta fisuración localizada en un intento de seguir la deformación plástica del sustrato y liberar esfuerzos residuales acumulados en el recubrimiento [33,37,38]. Sin embargo, tal como se indica en la tabla 5-4, las profundidades críticas para la aparición de grietas por efecto de la aplicación de cargas cíclicas (δ_{f1}) son significativamente más bajas que la profundidad crítica bajo condiciones de carga monotónica (δ_{cl}). Este hecho experimental indica que el recubrimiento en sí es susceptible a la fatiga por contacto, fenómeno que concuerda con la degradación de un recubrimiento columnar de TiN bajo solicitaciones de carga cíclica (nanoindentación repetitiva) descrita por Cairney et al. [39].

Tabla 5 - 4 Profundidad crítica residual para la aparición de daño bajo solicitaciones de carga monotónica (δ_{cl}) y cíclica (δ_{f1}).

<i>Sistemas recubiertos</i>	δ_{cl} (μm)	δ_{f1} (μm)
TiN + 1.2379	$11,3 \pm 1,4$	$7,2 \pm 1,1$
TiN + Universal	$10,9 \pm 1,3$	$5,3 \pm 1,3$
TiN + HWS	$8,8 \pm 1,4$	$3,7 \pm 1,4$

En un intento por evaluar la sensibilidad a fatiga de los tres sistemas recubiertos, los datos experimentales presentados en la figura 5-9 fueron analizados en términos de la presión media aplicada. De esta forma, las cargas críticas cíclicas para la evidencia de un daño específico fueron definidas como P_{fi} dentro del rango de vida a fatiga. Por lo tanto, las presiones críticas de contacto fueron calculadas como un valor promedio de las huellas generadas a partir de los niveles máximos en los extremos del intervalo de número de ciclos bajo consideración, entre 10^5 y 10^6 , con el fin de considerar la evolución del diámetro de la cavidad con el incremento en el número de ciclos. Así, las presiones críticas de contacto bajo solicitaciones de carga cíclica fueron definidas para: la emergencia de grietas circunferenciales (p_{f1}), la aparición de daño cohesivo (p_{f2}) y el inicio de la delaminación (p_{f3}).

Los valores tanto de P_{fi} como los de p_{fi} (incluidos en la tabla 5-3), se han utilizado en este trabajo para estimar la sensibilidad a fatiga adscrita a cada mecanismo de daño en los tres aceros de herramienta recubiertos. Para ello se calculó la relación $[1 - (p_{fi}/p_{ci})]$ (tabla 5-5), resultando en un parámetro que puede fluctuar en un rango de 0 a 1. En la literatura esta relación se define como la sensibilidad a fatiga del material donde los valores cercanos a 0 indican baja sensibilidad, en términos del mecanismo de fallo definido como evento crítico (i), y los valores cercanos a 1 representan el efecto contrario. Cabe mencionar que no se observó daño de carácter cohesivo ni adhesivo bajo sollicitaciones de carga monotónica. Bajo estas condiciones, la sensibilidad del sistema recubierto a la aparición de dichos eventos fue calculada empleando la presión media generada por la aplicación de 4000 N de carga (el máximo nivel de carga monotónica evaluado) como valor de referencia. De esta forma se obtuvieron las presiones críticas monotónicas correspondientes a los daños cohesivo y adhesivo, identificadas como p_{c2} y p_{c3} respectivamente en la tabla 5-3.

Tabla 5- 5 Sensibilidad a fatiga en función de los mecanismos de daño.

<i>Sistemas recubiertos</i>	<i>Sensibilidad a fatiga relacionada con el agrietamiento</i> [1- (p_{f1}/p_{c1})]	<i>Sensibilidad a fatiga relacionada con el daño cohesivo</i> [1- (p_{f2}/p_{c2})]	<i>Sensibilidad a fatiga relacionada con la delaminación</i> [1- (p_{f3}/p_{c3})]
TiN + 1.2379	0,13	> 0,30	> 0,30
TiN + Universal	0,12	> 0,26	> 0,23
TiN + HWS	0,12	> 0,25	---

De los valores presentados en las tablas 5-3 y 5-5 cabe destacar algunos puntos. El primero está relacionado con las grietas circunferenciales, donde la diferencia relativa entre las presiones críticas monotónicas y cíclicas no sólo son extremadamente bajas (sensibilidad a fatiga de 0,12) sino que también son independientes del acero de herramienta utilizado como sustrato. Esto indica que el agrietamiento prematuro, producto de la aplicación de cargas cíclicas, es un mecanismo intrínseco del recubrimiento y que está vinculado con la naturaleza cerámica del TiN. Cabe señalar que un valor de sensibilidad de fatiga equivalente a 0,12 se ubica en el umbral inferior de cocientes reportados para otros materiales cerámicos [40,41]. Este hecho podría estar

vinculado a la presencia de esfuerzos de compresión [42], los cuales son característicos de las capas finas de TiN depositadas por PVD (por ejemplo Refs. [43,44]). Específicamente, la existencia de esfuerzos de compresión en la capa de TiN (PVD), se refleja cualitativamente en el ensanchamiento del pico (111) del patrón de difracción de la figura 3-35a (Capítulo III), producto del afinamiento de grano y/o distorsiones en la red cristalina en la capa.

El segundo punto a destacar es que las cargas y presiones críticas cíclicas para la observación del daño cohesivo también son similares entre los tres aceros recubiertos. Por tanto, y al igual que las grietas circunferenciales, los mecanismos de fatiga que producen este fallo deben estar relacionados directamente con las características microestructurales y/o mecánicas del recubrimiento. Tal como se ha descrito previamente en el apartado 3.6.2, la caracterización experimental de la topografía del TiN (PVD) reveló la presencia de una gran densidad de microgotas, cuyo diámetro equivalente variaba en un rango de 3 a 10 μm . Dichos defectos fueron identificados como puntos de nucleación del daño cohesivo. Este tipo de heterogeneidades microestructurales son características de los recubrimientos depositados por arco catódico (por ejemplo Refs. [45-47]), y se forman ya sea durante la limpieza iónica previa a la deposición [46-48], o bien, se incorporan en estado sólido durante el proceso de crecimiento de la capa [49,50]. Desde el punto de vista mecánico, las microgotas están débilmente adheridas al sustrato, por lo que son propensas a desprenderse bajo sollicitaciones tribomecánicas (por ejemplo Refs. [12,50]). Adicionalmente, se observó que estos defectos superficiales son responsables de valores elevados de rugosidad del TiN, siendo además sitios favorables para la concentración de esfuerzos.

Tal como se observa en la figura 5-12, el tamaño y la distribución espacial de las microgotas sobre la capa de TiN es independiente de las características del sustrato, al menos en el rango de variables microestructurales correspondientes a los aceros 1.2379, Universal y HWS, considerando que los sustratos fueron recubiertos simultáneamente en la misma cámara. Siguiendo este orden de ideas, es de esperar que la sensibilidad a fatiga para la aparición de daño cohesivo sea semejante para los tres sistemas. Tal como se demuestra más adelante con el análisis de la superficie en sección transversal (apartado 5.5), el origen de este daño puede atribuirse a la degradación de la intercara microgota-sustrato. Asimismo, las microgotas pueden conllevar a la aparición de otros fallos de carácter tribológico, como el *fretting* (ver Capítulo VI).

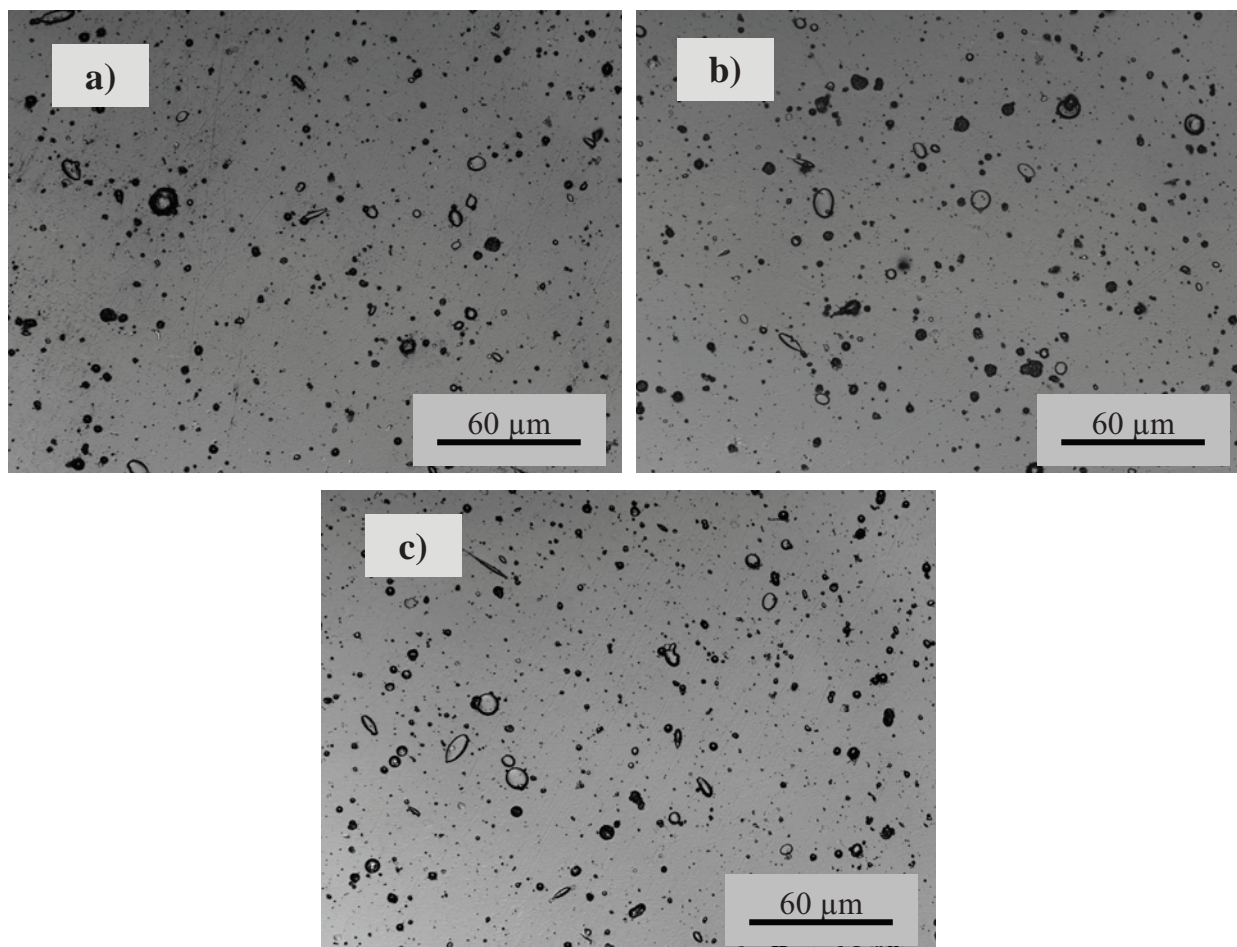


Figura 5 - 12 Micrografías que permiten apreciar la densidad de microgotas sobre la superficie del recubrimiento TiN (PVD) depositado en los aceros de herramienta: a) 1.2379, b) Universal y c) HWS.

En contraparte y según los resultados expuestos en las tablas 5-3 y 5-5, la delaminación de la capa de TiN (PVD) parece no depender únicamente de las características microestructurales, acabado superficial y/o propiedades mecánicas intrínsecas del recubrimiento, parámetros que pueden considerarse como equivalentes para los tres sistemas evaluados. En este contexto, las distintas respuestas de los sistemas, en términos de la adherencia de la capa, tendría que estar vinculada a eventos de carácter subsuperficial.

En un intento por validar la hipótesis referente a la delaminación de la capa, se realizaron ensayos adicionales de indentación cíclica sobre la superficie desnuda de los aceros 1.2379, Universal y HWS. Específicamente, se seleccionó la carga máxima de 800 N aplicada durante 10^6 ciclos. La comparación directa del daño inducido entre los aceros de herramienta recubiertos y sin recubrir ha permitido realizar un análisis de la influencia microestructural del material base sobre dicho mecanismo, según los resultados que se exponen en la figura 5-13. En este sentido, las superficies de los aceros 1.2379 y Universal presentaron fisuras dentro de los carburos

primarios y en la intercara matriz/carburo (figura 5-13a y 5-13c). Por su parte, la propagación acusada de una grieta radial hacia la matriz metálica, por efecto de la coalescencia de carburos primarios fisurados dentro de un aglomerado, fue un evento exclusivo del acero 1.2379. En cuanto al acero Universal, la grieta radial parece quedar arrestada en la periferia del carburo primario fisurado (figura 5-13c), lo que podría vincularse a la morfología de los carburos primarios (más redondeados) y a la mayor distancia intermetálica entre ellos (ver Capítulo II). Dicha morfología conllevaría a la posible reducción de esfuerzos localizados en el contorno de los carburos.

Adicionalmente, si se compara la dimensión del daño generado en sustratos desnudos con sus equivalentes sistemas recubiertos, la superficie libre de recubrimiento del sistema TiN+1.2379 (figura 5-13b) exhibe carburos primarios fisurados de gran dimensión y la presencia de una grieta radial en la matriz. En contraparte, el TiN depositado sobre el acero Universal sólo presenta pequeñas regiones de decohesión localizada (figura 5-13d). Asimismo, la correlación de carburos fisurados – delaminación se sustenta en el hecho de que el acero pulvimetalúrgico HWS no presenta evidencias de carburos dañados (figura 5-13e), y consecuentemente, el daño adhesivo no se observó en el sistema TiN (PVD) + HWS (figura 5-13f). De esta forma, la respuesta a la fatiga por contacto mejora sustancialmente, en términos de la adhesión, cuando se utiliza el acero obtenido por la ruta pulvimetalúrgica (HWS). Este fenómeno puede atribuirse a la elevada resistencia a la fractura exhibida por los carburos primarios finos, esféricos y homogéneamente distribuidos en una matriz metálica. De igual forma, esta teoría se puede utilizar para explicar la mayor resistencia adhesiva mostrada por el acero Universal recubierto, en comparación con el sistema TiN + 1.2379. En este caso particular, la reducción del tamaño de carburos y la menor contigüidad entre ellos parecen ser parámetros clave para mejorar la respuesta del sistema a sollicitaciones de fatiga por contacto esférico. De cualquier manera, también se debe remarcar que la naturaleza del sustrato, por ejemplo la composición química y los tipos de carburos primarios, también juega un papel importante en la resistencia a la fractura por contacto de los carburos. Desde este punto de vista, se especula que los aceros Universal y HWS exhiben una microestructura optimizada, la cual está vinculada a la combinación adecuada de dureza y tenacidad ($25,7 \text{ GPa}$ y $3,7 \text{ MPa m}^{1/2}$, respectivamente) exhibida por los carburos primarios MC, en comparación con las propiedades presentadas por los carburos M_7C_3 del acero 1.2379 ($18,2 \text{ GPa}$ y $2,3 \text{ MPa m}^{1/2}$) [51].

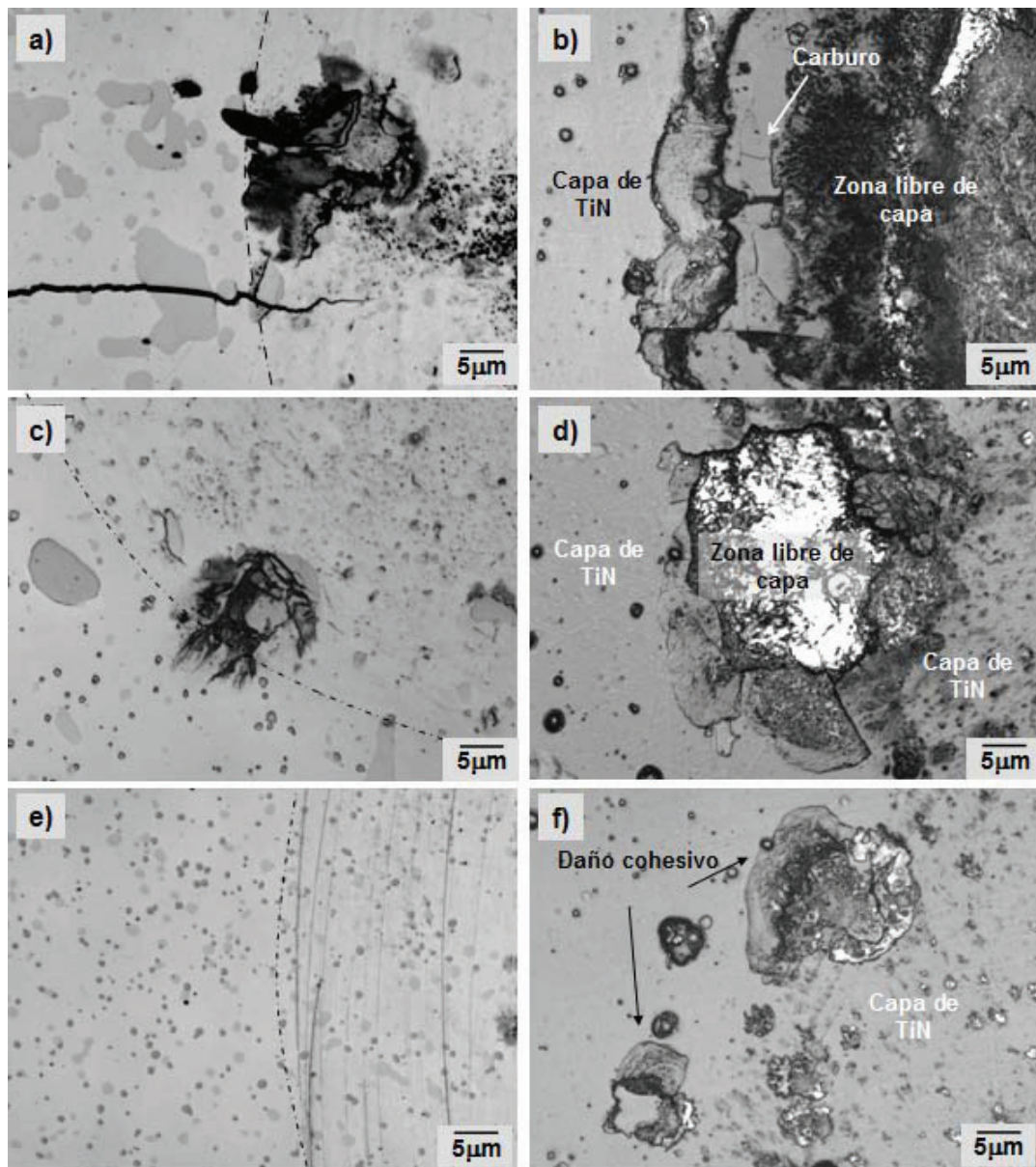


Figura 5 - 13 Daño inducido bajo solicitaciones de carga cíclica sobre la superficie de aceros desnudos: a) 1.2379, b) Universal y c) HWS, así como sus equivalentes sistemas recubiertos: a) TiN + 1.2379, b) TiN + Universal, y c) TiN + HWS. La carga máxima fue de 800 N y se aplicó durante 10^6 ciclos.

Adicionalmente, la correlación entre los fallos microestructurales del sustrato y los ocurridos en los aceros recubiertos no sólo se delimitó a la delaminación detectada bajo solicitaciones de carga cíclica, sino también se observó un vínculo con la aparición de las grietas radiales evidenciadas bajo condiciones de carga monotónica elevada. Tal como se presentó al final de la sección 5.3, el sistema con sustrato Universal requirió de la aplicación de mayor carga, comparado con el 1.2379, para evidenciar grietas radiales. Asimismo, el acero HWS recubierto no presentó dicho agrietamiento. Por ello, tres sustratos sin recubrir se sometieron al mismo proceso de carga incremental monotónica hasta evidenciar grietas radiales en la superficie de los

aceros. El resultado fue que las grietas radiales en el acero Universal y 1.2379 emergieron para niveles de carga semejantes a sus equivalentes sistemas recubiertos. Tal como se observa en la figura 5-14, las fisuras radiales se localizaron en la periferia de la huella y dentro de los carburos primarios de los aceros procesados por fundición y forja.

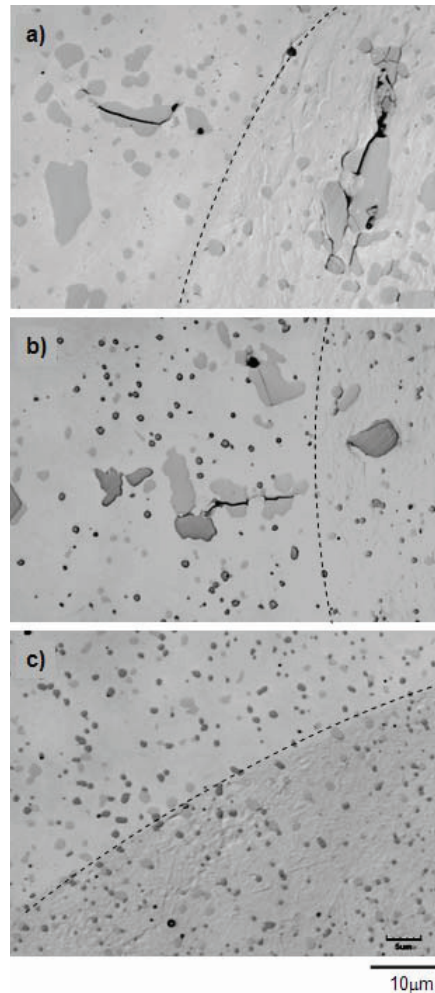


Figura 5 - 14 Aparición de grietas radiales producto de la aplicación de cargas monotónicas sobre la superficie de los aceros desnudos: a) 1.2379 (2000 N) y b) Universal (3500 N). c) Micrografía de la ausencia de grietas en la superficie del acero HWS, para una carga máxima aplicada de 4000 N.

5.5 ANÁLISIS DEL SISTEMA SUSTRATO-RECUBRIMIENTO EN SECCIÓN TRANSVERSAL

Los resultados expuestos en la sección anterior indican que el mecanismo de daño adhesivo de un sistema sustrato-recubrimiento parece ser inducido por factores de fallo tanto en el sustrato como en el recubrimiento. En este caso, la inhibición o retraso del daño adhesivo, para un rango de cargas y ciclos específicos, parece estar vinculado a dos factores: por una parte, el acabado superficial del recubrimiento; y por otra, la microestructura del acero de herramienta para trabajo en frío empleado como sustrato. Sin embargo, hasta el momento dichos resultados se han extraído de analizar la evolución del daño evidenciada exclusivamente en la superficie recubierta de tres calidades de aceros de herramienta, y a su correlación con los daños ocurridos sobre la superficie desnuda de los mismos aceros. En este contexto, y en un intento por conocer la interacción que promueve el proceso de delaminación entre el TiN y los aceros de herramienta DIN 1.2379 y Universal, en este apartado se analizará la evolución del daño subsuperficial mediante dos técnicas. La primera refiere a la indentación sobre el eje de unión de dos muestras pertenecientes al mismo sistema, y que previamente a la unión artificial han sido cortadas, desbastadas y pulidas. La segunda implica la utilización de cortes selectivos por haz de iones focalizados (FIB). Las superficies de sección transversal extraídas con la primera técnica fueron analizadas mediante microscopía óptica y electrónica de barrido. Por otro lado, los cortes selectivos por FIB se efectuaron en la periferia de indentaciones provenientes de muestras íntegras. Dicho análisis también se realizó para muestras del sistema TiN + HWS, para intentar discernir diferencias en términos de mecanismos de daño a nivel de la intercara sustrato-recubrimiento.

Con el fin de analizar en profundidad el daño generado, por efecto de la indentación esférica bajo cargas cíclicas, se prepararon muestras con la técnica descrita en la sección 4.2. Se aplicaron 700 y 800 N de carga bajo sollicitaciones cíclicas en los sistemas TiN + 1.2379 y TiN + Universal. El máximo valor de carga aplicado corresponde al valor crítico para inducir el desprendimiento de la capa depositada sobre una muestra uniforme de acero Universal. El método de colocación del indentador sobre el eje de unión de las muestras no es preciso, razón por la cual algunas huellas no pudieron ser consideradas como válidas, principalmente porque no eran concéntricas con el eje.

Previo a la aplicación de cargas se adquirieron imágenes de la sección transversal de los tres aceros de herramienta recubiertos (figura 5-15). En ellas fueron visibles las microgotas características de la capa evaluada.

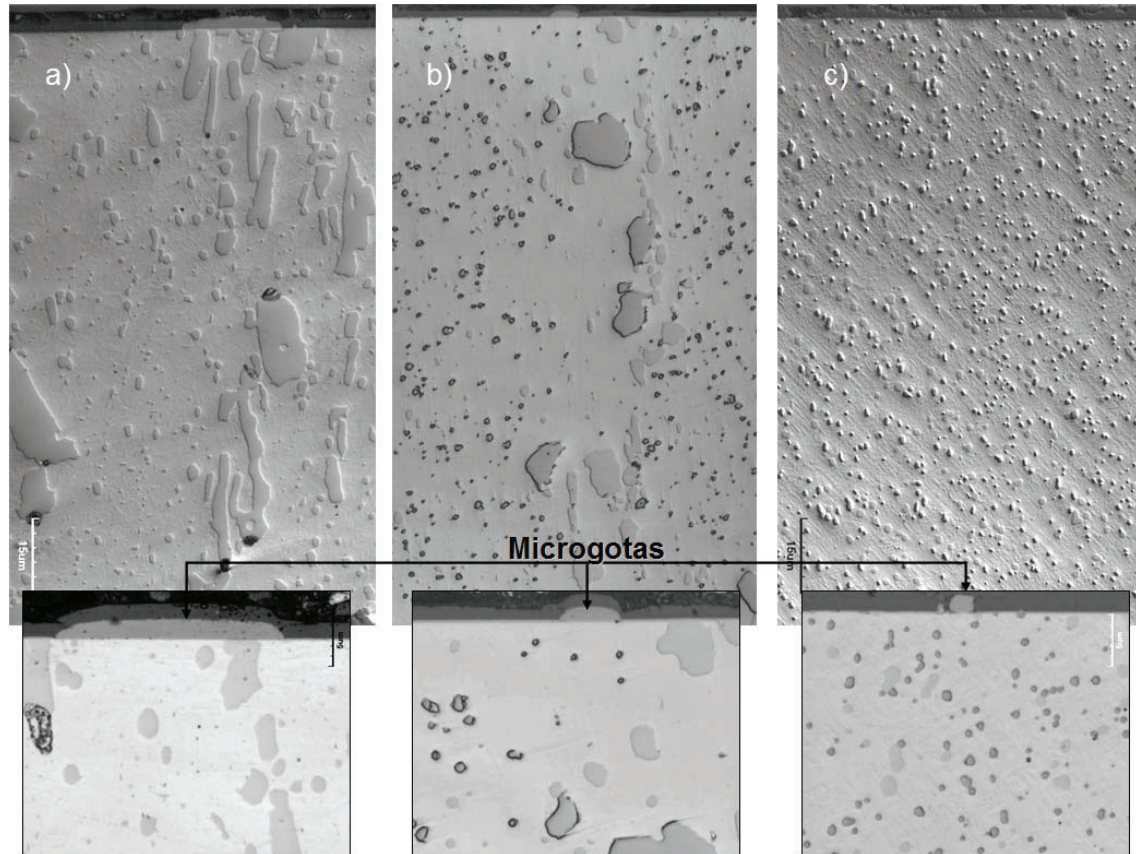


Figura 5 - 15 Secciones transversales correspondientes a los aceros: a) DIN 1.2379, b) Universal y c) HWS recubiertos con TiN. Asimismo, se muestra los defectos observados en el recubrimiento.

Una vez concluidos los ensayos de indentación esférica, la inspección mediante microscopía óptica reveló las indentaciones tanto en vista superficial como en sección transversal. En las imágenes de la figura 5-16 se aprecia la mitad de la huella residual en la superficie recubierta y la deformación plástica en la sección transversal con una profundidad de indentación asociada, para ambas muestras. En ellas el diámetro de la huella y la acumulación de daño plástico sub-superficial aparentemente no experimentan cambios significativos con el incremento en el número de ciclos. Dicho fenómeno también se reproduce con los valores relativos de profundidad, correspondientes a las huellas residuales procedentes de muestras homogéneas de acero 1.2379 y Universal recubiertas con nitruro de titanio (figura 5-17). En los gráficos se observa que al incrementar el número de ciclos para las cargas de 700 y 800 N, los valores de profundidad presentan variaciones mínimas, que en algunos casos pueden incluso deberse a la presencia de microgotas.

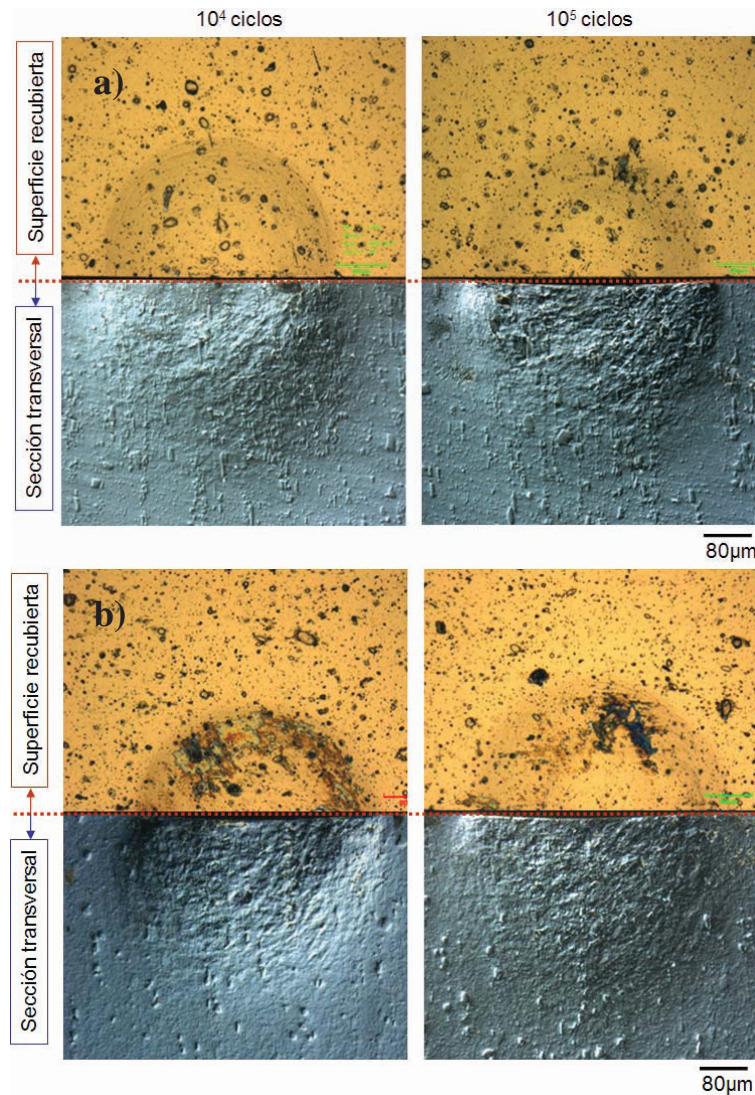


Figura 5 - 16 Daño generado por indentación esférica cíclica aplicando una carga máxima de 700 N en los sistemas a) TiN + 1.2379 y b) TiN + Universal. La parte superior de las imágenes corresponde a la superficie recubierta, y la parte inferior a la sección transversal.

Acto seguido, se realizaron micrografías mediante SEM. A este nivel de escala, se comenzaron a observar diferencias significativas en términos de la aparición de daño con respecto a las muestras homogéneas. En la indentación sobre muestras previamente seccionadas, la aparición del agrietamiento, daño cohesivo y delaminación es prematura. Asimismo, del sistema TiN + 1.2379 no fue posible analizar las huellas procedentes de la aplicación de 800 N de carga durante 10³, 10⁴ y 10⁵ ciclos, debido a la elevada degradación superficial.

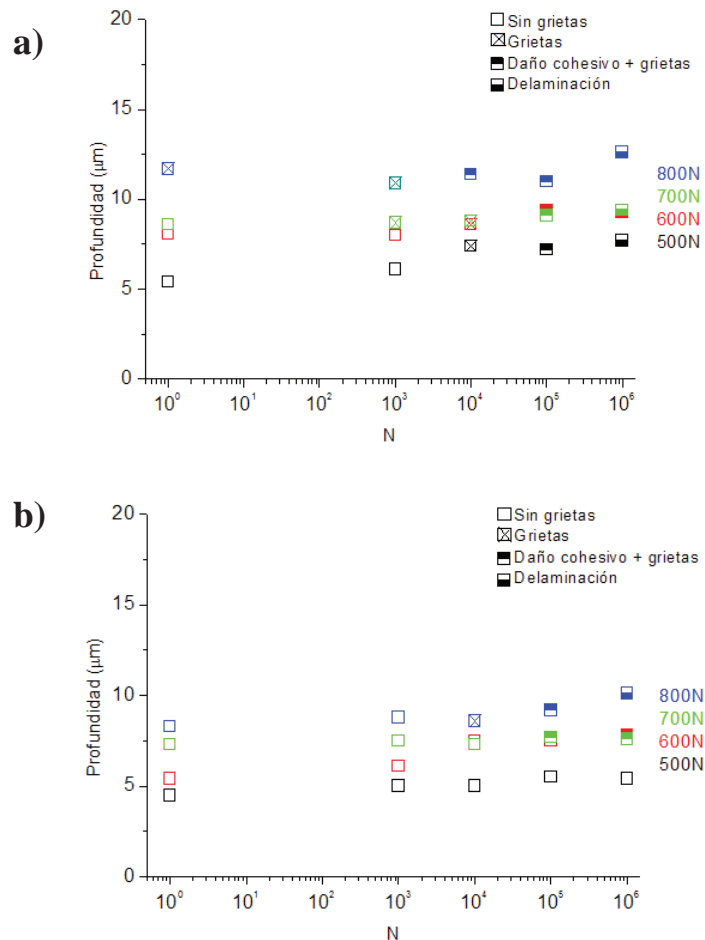


Figura 5 - 17 Profundidad de huellas residuales de los sistemas: a) TiN + 1.2379 y b) TiN + Universal. Mediciones realizadas en muestras homogéneas mediante microscopía de láser confocal.

A continuación, se describe la evolución del mecanismo de daño para cada sistema en función de un incremento en el número de ciclos.

Sistema TiN + 1.2379

Cuando se aplica 700 N de carga hasta 10^4 ciclos, se observan grietas circunferenciales al interior y periferia de la huella, mismas que al coincidir con un carburo primario llegan a fisurarlo. Sin embargo, este agrietamiento de la fase dura y frágil se detiene en la intercara carburo-matriz (figura 5-18a). Cuando el número de ciclos incrementa a 10^5 , se evidencia un desprendimiento de la capa de TiN (figura 5-18b), en este caso coincidiendo con un aglomerado de carburos primarios fisurados y con indicios de decohesión por efecto de la deformación plástica de la matriz metálica. Adicionalmente, en la zona donde el recubrimiento ya ha delaminado, se observa una superficie irregular producto de la deformación de la matriz y la decohesión de los carburos.

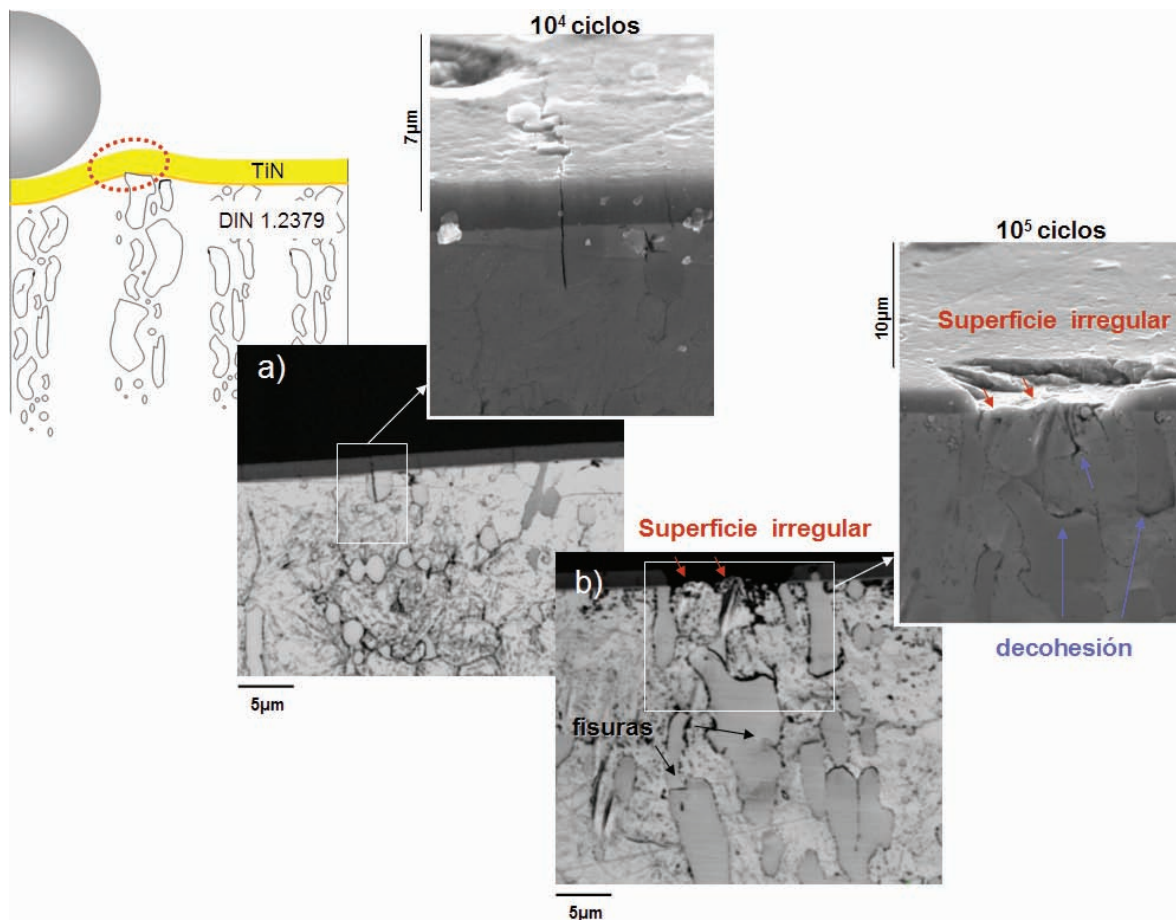


Figura 5 - 18 Interior y periferia de las huellas residuales con la aplicación de 700 N de carga a diferentes niveles de ciclos sobre sistema TiN + 1.2379. Imágenes adquiridas por microscopía de laser confocal y por microscopía electrónica de barrido.

Sistema TiN + Universal

En este sistema es evidente la ausencia de daño a 700 N de carga aplicada hasta 10^3 , aún cuando en las inmediaciones de la huella se observa una microgota (figura 5-19a). Conforme se incrementa el número de ciclos, se comienzan a observar fisuras en el recubrimiento, conjuntamente con daños cohesivos (por ejemplo microgota aplastada de la figura 5-19b). Si la grieta circunferencial coincide con un carburo primario, éste se fisura al igual que ocurrió en el sistema TiN + 1.2379. Sin embargo, cuando se aplica la carga durante 10^5 ciclos la grieta ubicada en la periferia de la huella parece penetrar a la matriz metálica, aunque hasta profundidades mínimas del orden de una micra (figura 5-19c).

Al incrementar el nivel de carga hasta 800 N, las grietas emergen ya a 10^3 ciclos deteniéndose en la intercara sustrato-capa (figura 5-19d). Al no coincidir con carburos primarios, las grietas

ubicadas dentro de la zona deformada y cercanas a la periferia tienden a propagarse por la intercara sustrato-recubrimiento (figura 5-19e). Finalmente, cuando se incrementó el número de ciclos hasta 10^5 , la degradación del sistema fue más acusada impidiendo analizar el mecanismo de daño (figura 5-19f).

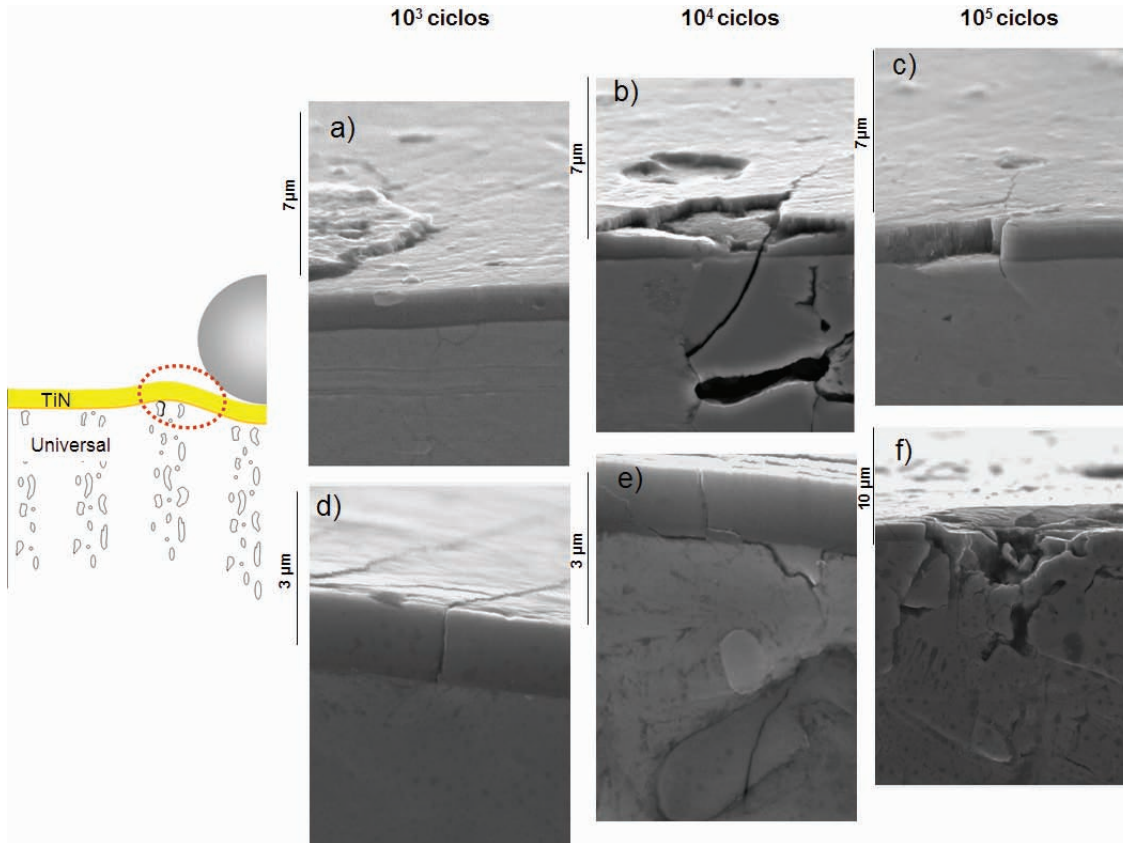


Figura 5 - 19 Periferia e interior de las huellas residuales con la aplicación de (a-c) 700 y (d-f) 800 N de carga a diferentes niveles de ciclos sobre sistema TiN + Universal. Imágenes adquiridas por microscopía electrónica de barrido.

Cabe resaltar que se realizaron pruebas adicionales en el sistema TiN +HWS, el sistema con mejor respuesta al contacto en términos de la ausencia de fallo adhesivo. En este contexto, se aplicó una carga monotónica de 1000 N y una cíclica de 900 N. Como resultado se observaron grietas circunferenciales en la periferia de la huella, mismas que no penetran al sustrato (figura 5-20). Sin embargo, cuando existe una microgota de dimensiones entre 10 y 20 μm en la zona de máxima compresión, justo debajo del indentador, se generan fisuras radiales que emergen de la microgota y que tienden a propagarse hacia el sustrato (figura 5-21a y 5-21b). Posiblemente, ello se deba a esfuerzos localizados generados por la presencia del defecto. Esto se intuye a partir de la deformación plástica ubicada justo por debajo de las microgotas, tal como se exhibe en las imágenes de contorno adquiridas por microscopía de láser confocal (figura 5-21c y 5-21d).

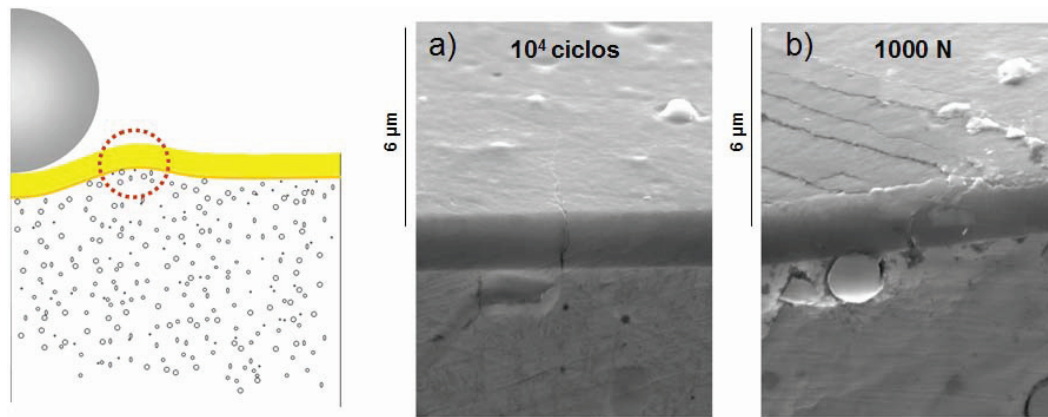


Figura 5 - 20 Periferia de las huellas residuales con la aplicación de a) 900 N de carga sometida a 10^4 ciclos, y b) 1000 N de carga monotónica. Imagen correspondiente al sistema TiN + HWS.

La aparición prematura y magnificación general de los mecanismos de daño observados en las muestras seccionadas podrían vincularse al efecto que genera la superficie libre existente entre las dos piezas [52], aún cuando la separación entre éstas sea inferior a 10 μm . Sin embargo, el proceso evolutivo del daño puede ser descrito por este método, aún cuando la precisión en términos de la carga real aplicada sea distinta al de las muestras homogéneas. En este sentido, la precisión puede adquirirse con la técnica de haz de iones focalizados, realizando cortes selectivos sobre huellas residuales provenientes de piezas uniformes.

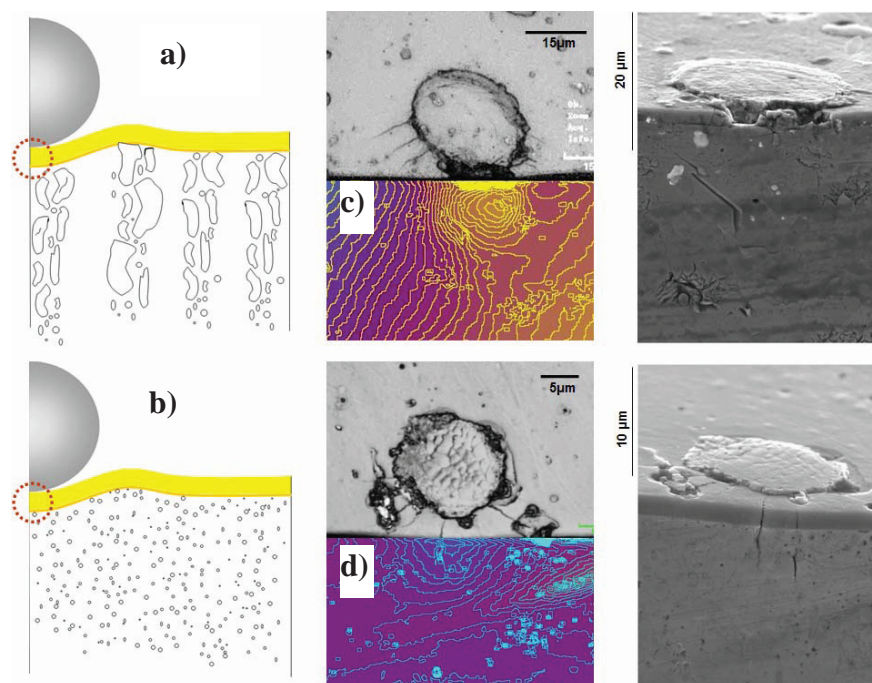


Figura 5 - 21 Efecto de las microgotas ubicadas en el centro de la huella residual en los sistemas: a) TiN + 1.2379 y b) TiN + HWS. Las imágenes de contorno (c y d), adquiridas por microscopía de láser confocal, corresponden a la sección transversal de las microgotas e indican la presencia de deformación plástica localizada.

Los cortes realizados por la técnica FIB son de gran precisión; sin embargo, la superficie de análisis es reducida. Por este motivo, y con el objetivo de obtener una descripción más detallada de la interacción entre el sustrato y el recubrimiento, se seleccionaron zonas correspondientes a los principales mecanismos de daño: grietas circunferenciales, daño cohesivo y delaminación.

5.5.1 Grietas circunferenciales

De las huellas residuales correspondientes a un nivel de carga de 600 N aplicada durante 10^5 y 10^6 ciclos en el sistema TiN + 1.2379, se puede observar que el nitruro de titanio presenta un patrón de múltiples grietas que incrementan conforme aumenta el número de ciclos (figura 5-22). Tal como se mencionó previamente, este fenómeno es comúnmente atribuible a la superposición de esfuerzos cortantes durante el proceso de indentación cíclica, mismos que se originan por la deformación plástica acumulada del sustrato, así como la fuerza de fricción existente entre el indentador y el recubrimiento [33]. Sin embargo, 600 N es un nivel de carga que está por debajo del valor crítico monotónico para la aparición de grietas en el sistema TiN + 1.2379, el cual fue equivalente a 800 N. Por consiguiente, la profundidad de huella para el agrietamiento también fue menor, tal como se observa en la figura 5-17.

En la figura 5-22 se aprecia que el nitruro de titanio exhibe grietas intercolumnares, es decir, que la fisuración se produce entre los bordes de grano. La presencia de un escalón en la base de la grieta (figura 5-22a) coincide con el modelo propuesto por Hoffman et al. [28,39], quienes atribuyen el agrietamiento a un desplazamiento entre columnas cuando éstas experimentan un esfuerzo crítico de cizalla. Este mecanismo favorece la deformación cuasi-plástica del recubrimiento, en un intento por seguir la deformación plástica del sustrato. Asimismo, el esfuerzo crítico de cizalla intercolumnar tiende a disminuir al someter el sistema a cargas cíclicas, hecho atribuido a una degradación por fricción entre los bordes de grano [39]. Sin embargo, cuando el número de ciclos aumenta hasta 10^6 , las grietas tienden a fisurar las columnas (figura 5-22b), fenómeno conocido como grietas transcolumnares [28].

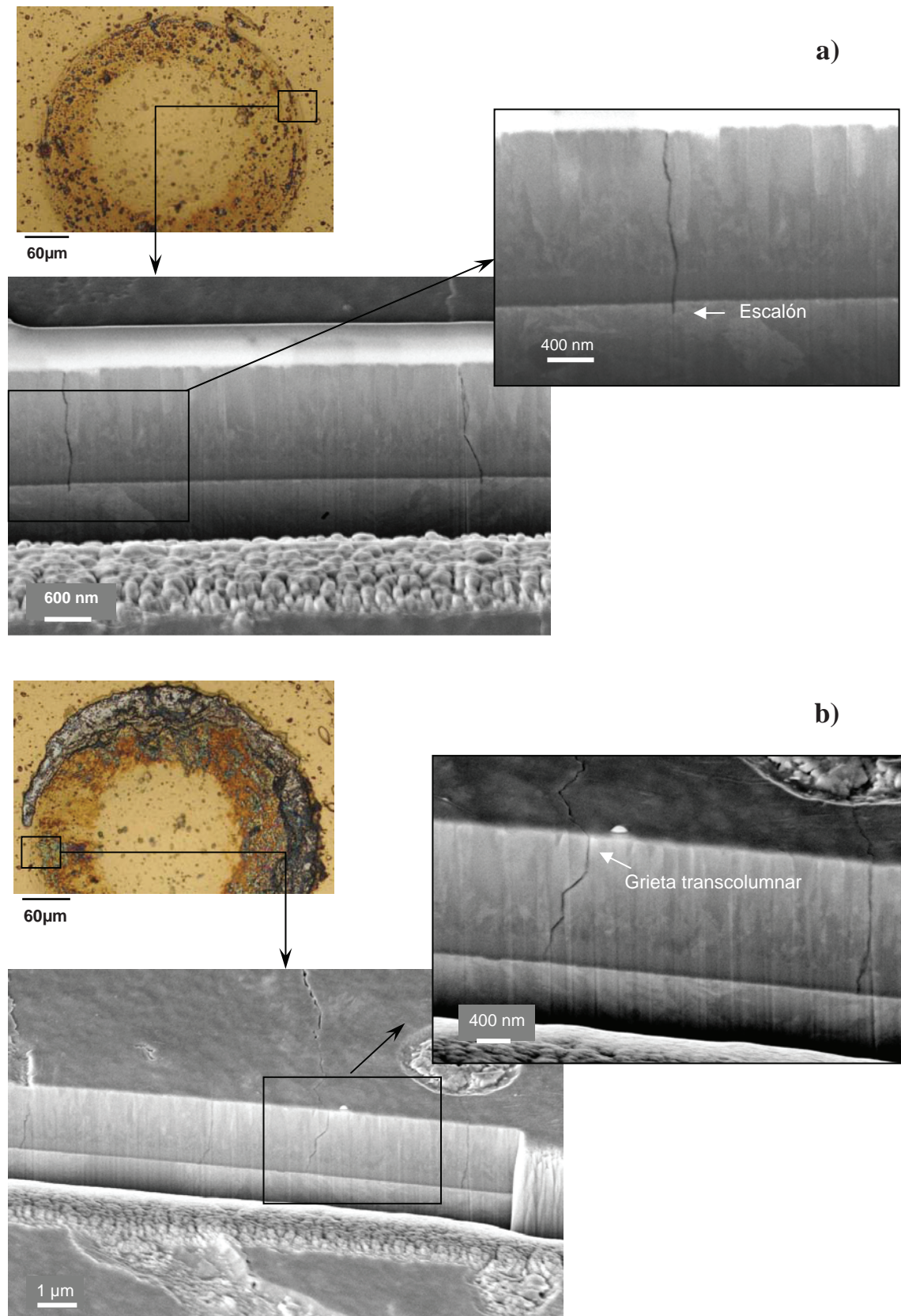


Figura 5 - 22 Sección transversal de grietas circunferenciales inducidas con la aplicación de 600 N de carga durante a) 10^5 y b) 10^6 ciclos.

5.5.2 Daño cohesivo

En la sección 3.6.2 se describió la presencia de microgotas en la superficie del recubrimiento, que dependiendo de su tamaño y ubicación pueden favorecer la aparición de ciertos mecanismos de daño. Asimismo, en los ensayos de indentación cíclica realizados sobre muestras homogéneas, se distinguieron dos tipos de microgotas: unas que al cabo de pocos ciclos se desprendían, dejando una superficie libre de la misma dimensión (entre 2-5 μm de diámetro); y otras vinculadas al daño cohesivo, debido a que requieren ser “aplastadas” como fase previa a su desprendimiento (figura 5-23).

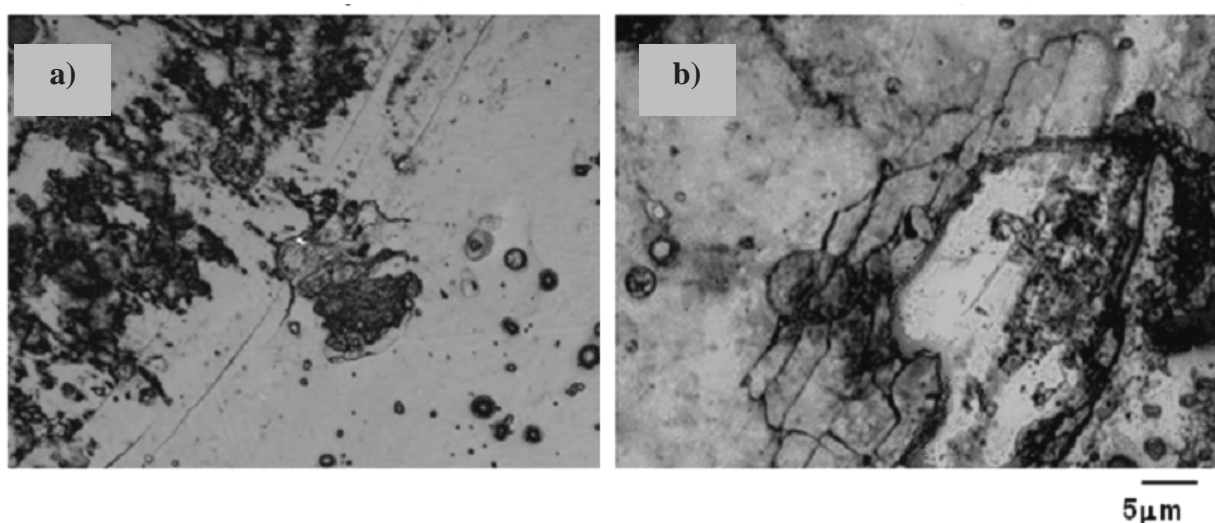


Figura 5 - 23 Desprendimiento gradual de microgotas ubicadas en la periferia de una huella sometida a 800 N de carga durante a) 5×10^5 y b) 10^6 ciclos. Muestra homogénea del sistema TiN + Universal.

En una superficie libre de indentaciones, se seleccionaron microgotas que correspondían a las características descritas previamente, con el fin de encontrar el origen de tan distinto comportamiento. El corte por haz de iones reveló que las microgotas de menor dimensión y con una morfología circunferencial (figura 5-24a) tienden a desprenderse con mayor facilidad por la existencia de una superficie libre en la intercara gota-sustrato. En contraparte, las gotas de mayor dimensión y morfología más ovalada parecen tener mayor adherencia al sustrato, debido a que la partícula no ionizada está más esparcida sobre la superficie del sustrato favoreciendo posteriormente un crecimiento columnar sobre ella (figura 5-24b).

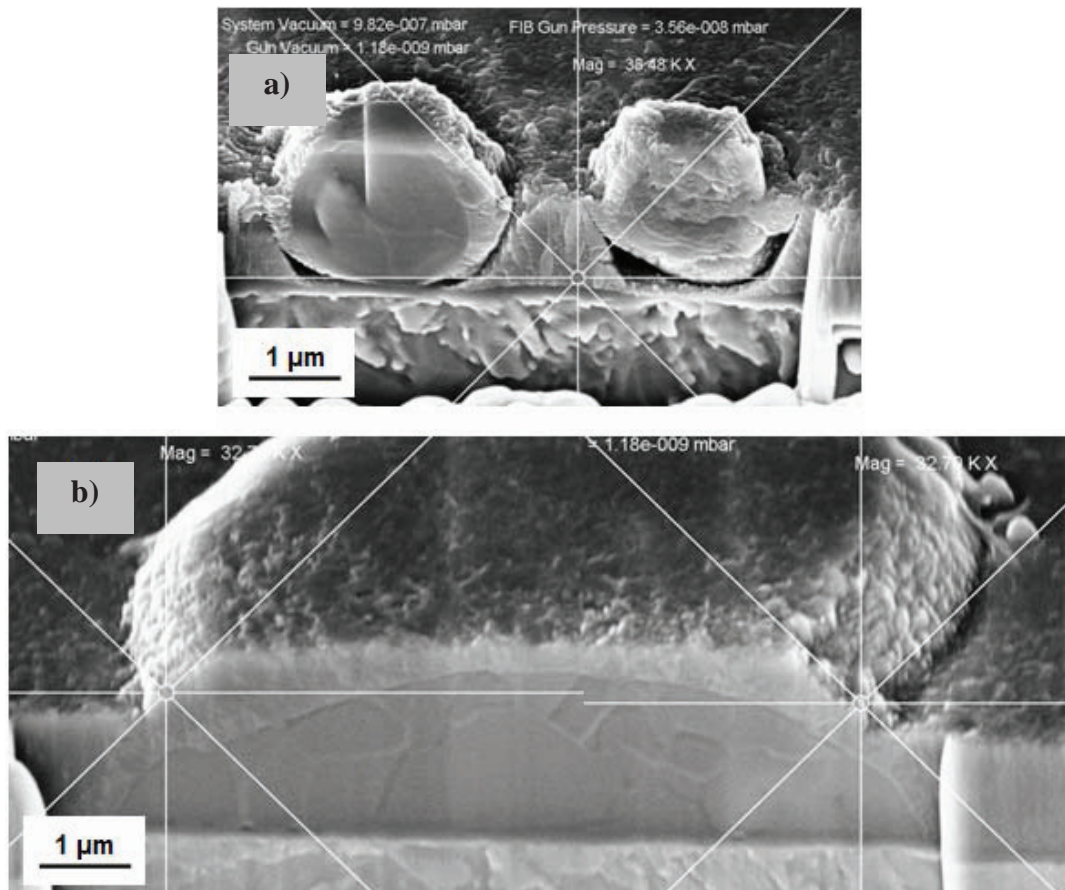


Figura 5 - 24 Microgotas en el recubrimiento de TiN intrínsecas al proceso de deposición por arco catódico.

El siguiente corte selectivo se realizó directamente sobre una zona con daño cohesivo ubicado en la periferia de una huella sometida a 800 N de carga durante 10^5 ciclos (figura 5-25). La vista superficial revela desconches en el recubrimiento y en el contorno de una microgota, sin evidencia del sustrato, confiriéndole la denominación de daño cohesivo (figura 5-25a). La sección transversal de la misma zona revela la presencia de una grieta en la intercara gota-sustrato (figura 5-25b). Se infiere que el daño cohesivo y la grieta en la intercara son producto de la indentación, hecho que se constata al comparar otra microgota que se encuentra fuera del área de contacto y que no revela ninguno de los daños antes mencionados (figura 5-25b). Adicionalmente, en el sustrato se observan fisuras que se nuclean en la intercara caburo-matriz, justo por debajo de la sección de grieta gota-sustrato.

Se intuye que al incrementar el número de ciclos, la delaminación observada en la figura 5-23b ocurre por la propagación de la grieta por la intercara, al aplicar una carga crítica durante un millón de ciclos. Sin embargo, éste no es el único factor que promueve el desprendimiento de la

capa, ya que de ser así no deberían existirían diferencias significativas en las cargas críticas para la delaminación del TiN en los diferentes aceros utilizados como sustratos.

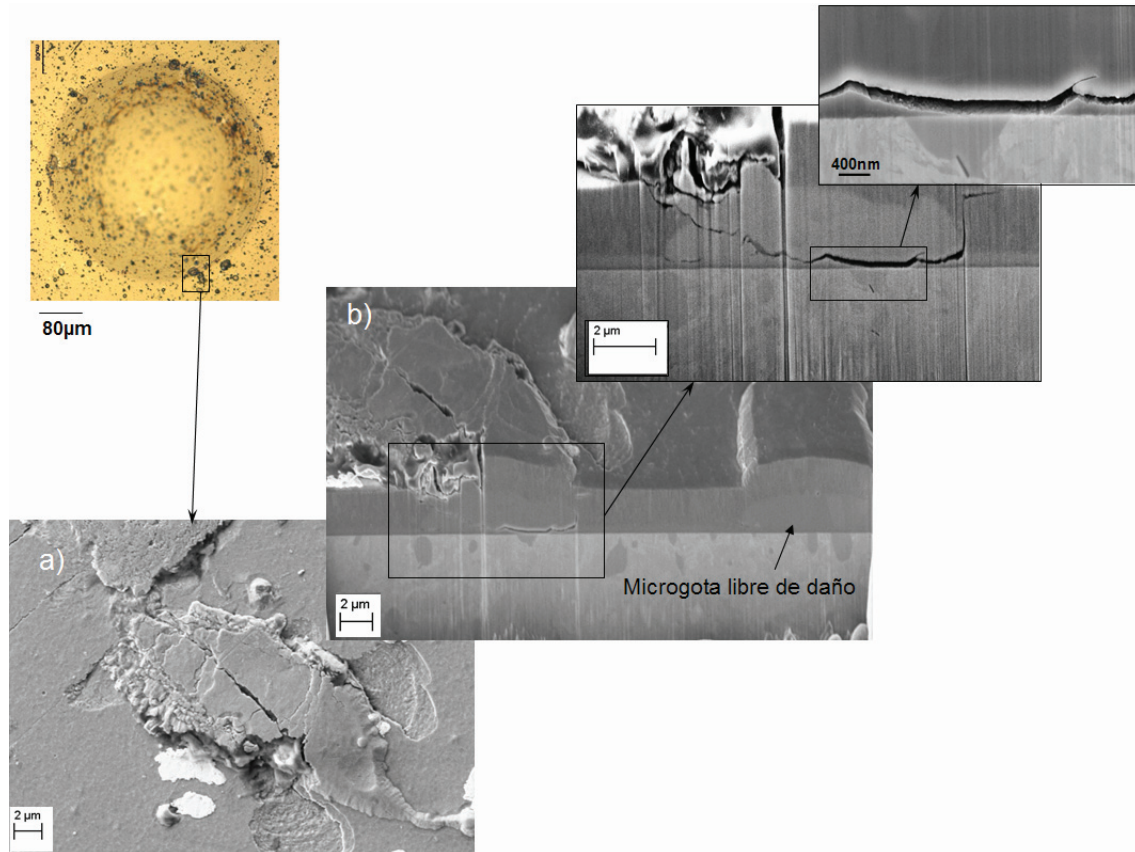


Figura 5 - 25 Daño cohesivo generado a partir de microgotas ubicadas en la periferia de la huella. Sistema TiN + 1.2379 sometido a 800 N de carga durante 10^5 ciclos.

5.5.3 Delaminación

Hasta ahora se ha descrito la influencia de los defectos intrínsecos del recubrimiento en el proceso de delaminación. No obstante, este mecanismo ocurre a diferentes niveles de carga cíclica según la calidad de acero empleada (figura 5-26). Con una inspección realizada por microscopía óptica en campo brillante aplicando un haz de luz polarizada, un lente analizador y un prisma DIC, fue posible distinguir unas irregularidades en la periferia de las huellas. Dichas imperfecciones, señalizadas en la figura 5-26 por las líneas punteadas, coinciden con las cargas críticas para la delaminación en los sistemas TiN + 1.2379 y TiN + Universal (figura 5-26a y 5-26b). Cabe resaltar que el sistema TiN + HWS no exhibió estas irregularidades, coincidiendo con la ausencia del daño adhesivo (figura 5-26c).

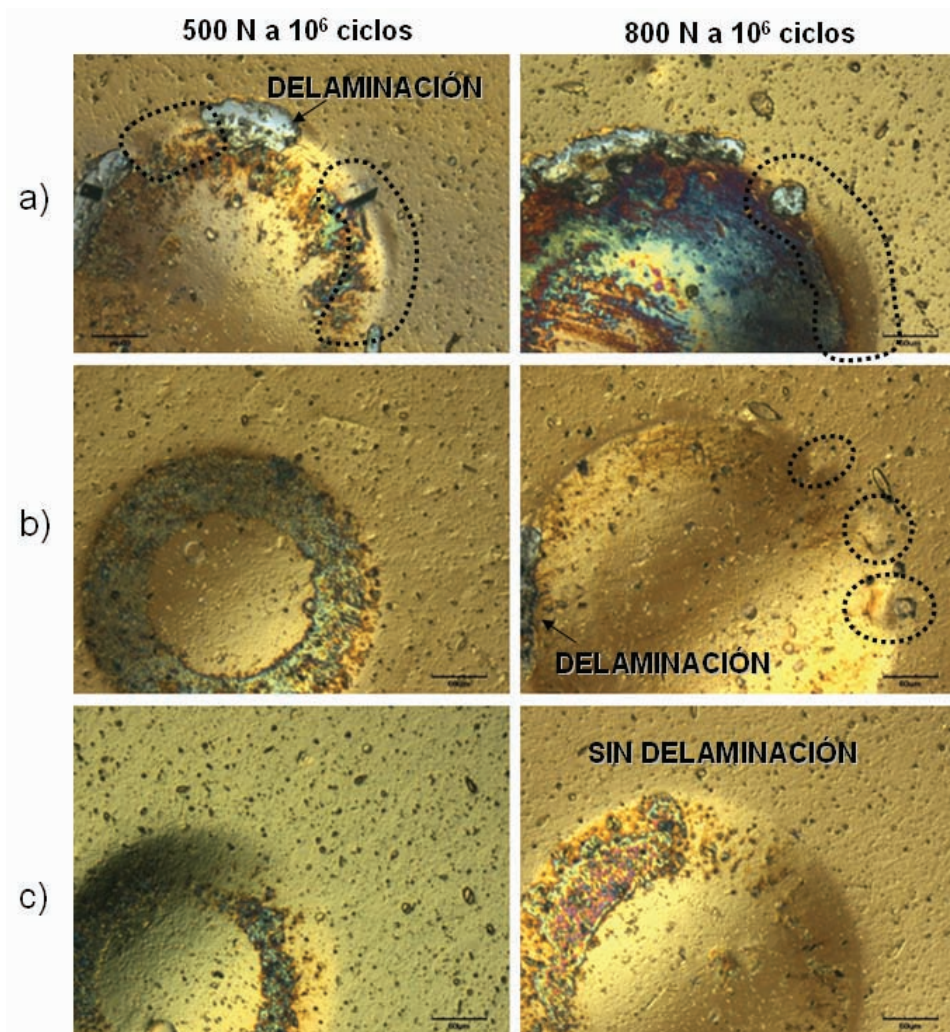


Figura 5 - 26 Sistemas a) TiN + 1.2379, b) TiN + Universal y c) TiN + HWS. Imágenes adquiridas por microscopía óptica en campo brillante aplicando un haz de luz polarizada, un lente analizador y un prisma DIC. Las líneas punteadas indican la presencia de irregularidades en la superficie del recubrimiento.

Se realizó un corte selectivo por haz de iones en una de las zonas donde se visualizaron las imperfecciones descritas en la figura 5-26. El resultado fue la observación de grietas en la intercara sustrato-recubrimiento, tanto para el sistema TiN + 1.2379 como para el TiN + Universal, tal como se muestra en la figura 5-27a y 5-27b, respectivamente. Estas huellas corresponden a un nivel de carga equivalente a P_{f3} (500 N para el acero 1.2379 recubierto y 800 N para el sistema TiN + Universal), y el corte selectivo se realizó donde aún era visible el recubrimiento. Hutchinson et al. [53] han indicado la influencia de ciertas imperfecciones en la nucleación del mecanismo de fallo conocido como *buckling* o pandeo. Éste consiste en un desprendimiento en la intercara sustrato-recubrimiento en presencia de una imperfección de tamaño crítico que redistribuye los esfuerzos residuales, característicos de las capas finas, de tal forma que inducen una componente tensional normal a la intercara.

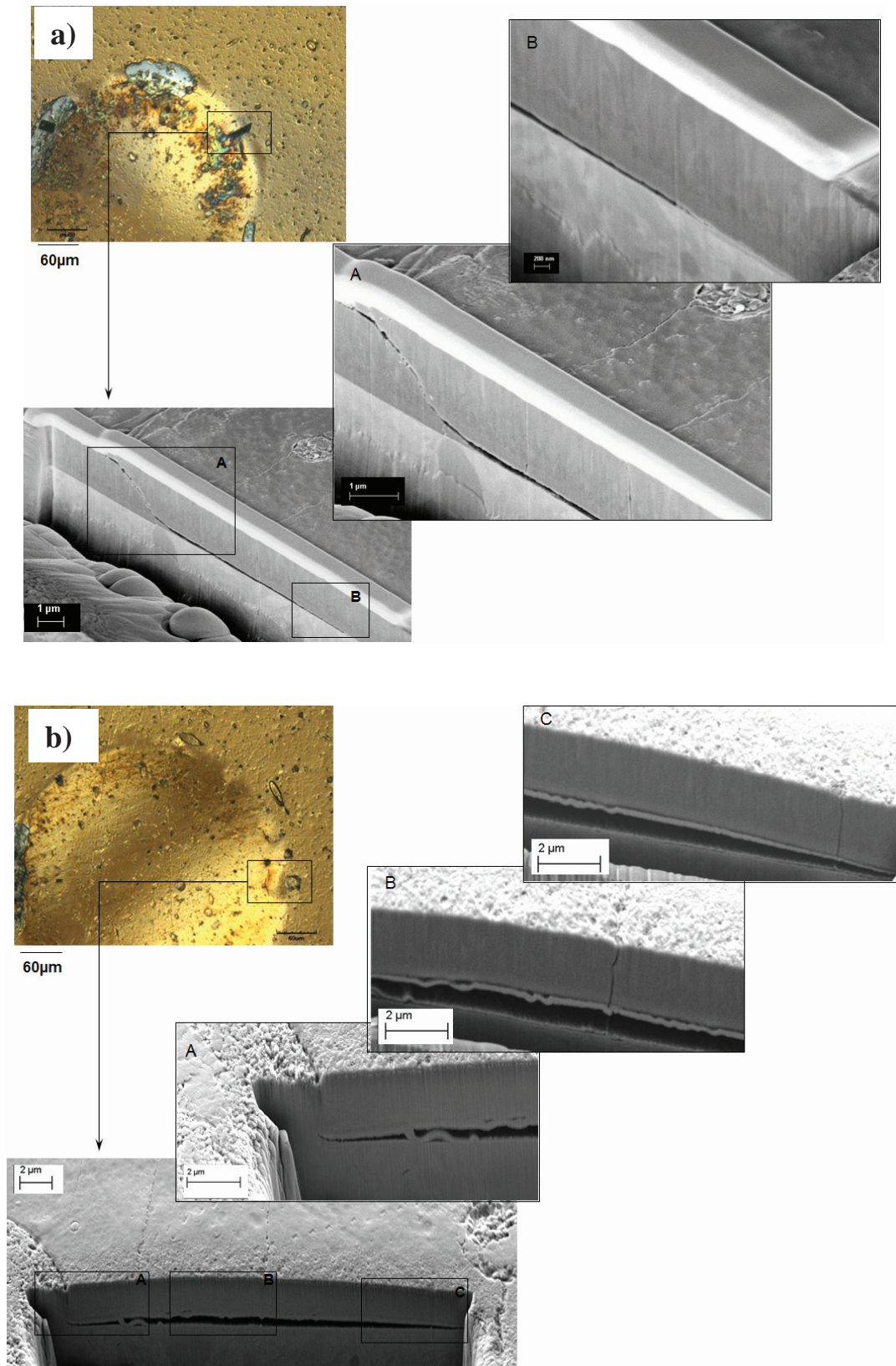


Figura 5 - 27 Sección transversal de pandeos (bucklings) ubicados en la periferia de la huella, y fuera de la zona de delaminación, para los sistemas: a) TiN + 1.2379 y b) TiN + Universal. Condiciones evaluadas a P_{f3} durante 10^6 ciclos, correspondientes a cada sistema.

Partiendo de esta idea, y considerando los resultados de indentación sobre sustratos desnudos, el tamaño crítico de las imperfecciones en la intercara para la nucleación del mecanismo de *buckling*, se intuye puede estar vinculado al tamaño de los carburos decohesionados de la matriz metálica y las grietas radiales.

Para sustentar la hipótesis antes mencionada, en la figura 5-28 se muestran grietas radiales y mecanismos de decohesión entre carburos y la matriz, fenómeno que puede llegar a inducir escalones de hasta $0,5 \mu\text{m}$ en la superficie desnuda de los aceros. Inclusive, si se comparan las imágenes de la figura 5-26, se puede observar que el acero 1.2379 tiende a generar pandeos de mayor tamaño para un mismo nivel de carga cíclica (800 N). Como se puede observar en la figura 5-29, este fenómeno es coherente con lo observado en grietas en el acero 1.2379 desnudo para ese nivel de carga y número de ciclos (figura 5-13a).

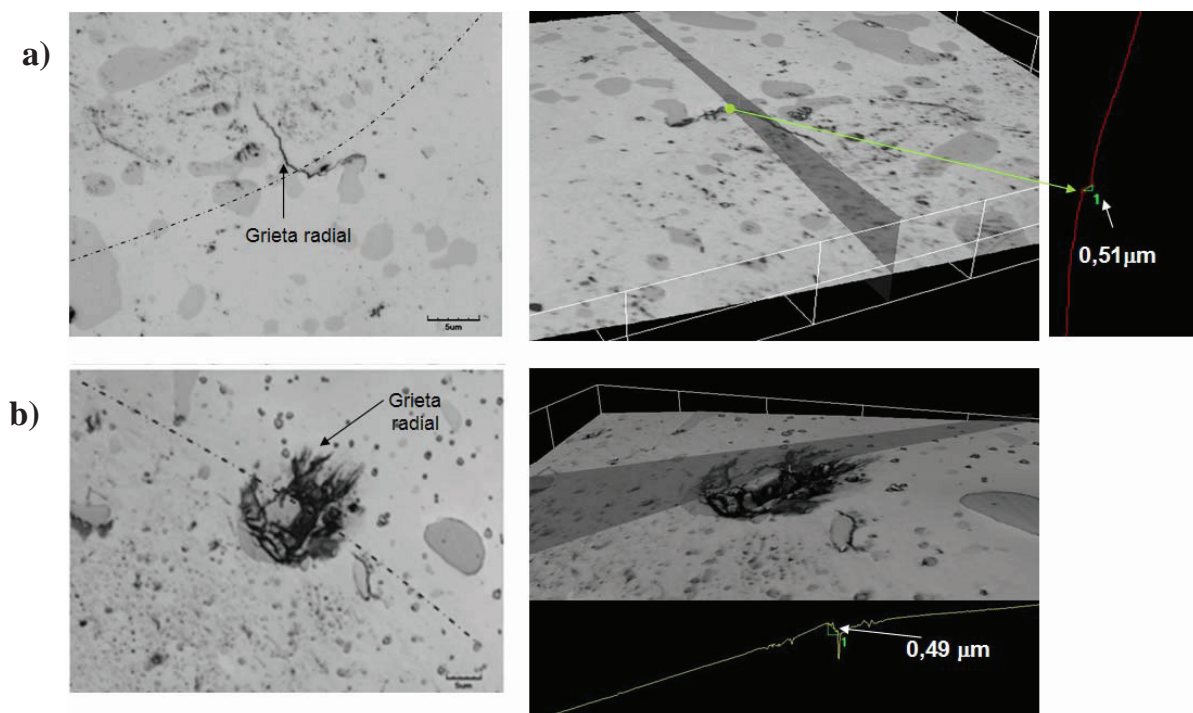


Figura 5 - 28 Periferia de la huella (marcada por la línea discontinua) de los sustratos desnudos a) 1.2379 y b) Universal, sometidos a 500 y 800 N de carga , respectivamente, durante un millón de ciclos.

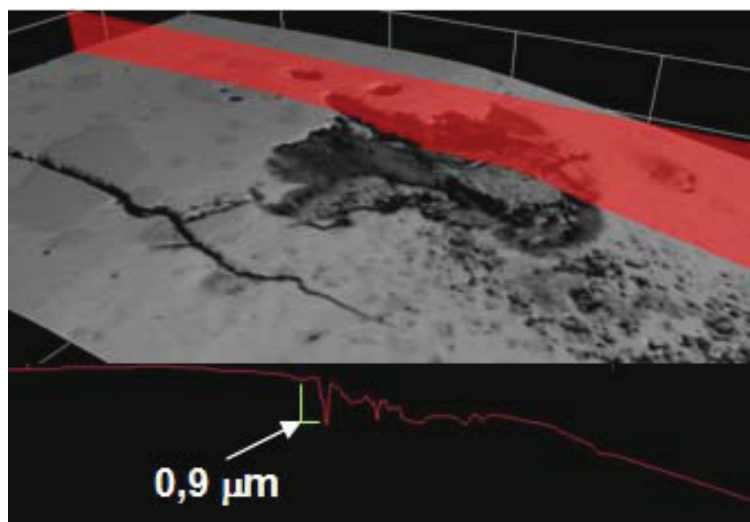


Figura 5 - 29 Periferia de la huella (marcada por la línea discontinua) del sustrato desnudo 1.2379 sometido a 800 N de carga durante 10^6 ciclos.

De acuerdo a lo antes descrito, se observó que la delaminación ocurrió sobre una superficie donde existían carburos fisurados. Específicamente para el sistema TiN + 1.2379, fue posible distinguir una fisura radial con una longitud aproximada de $17\mu\text{m}$, en la zona donde el recubrimiento se había desprendido del sustrato (figura 5-30). Esta fisura también es visible en la sección transversal de la muestra, siguiendo la intercara carburo-matriz. Asimismo, se evidenciaron fisuras en los carburos primarios del acero y una ondulación en el contorno de la superficie (marcada con una línea discontinua roja). Este hecho coincide con el descrito por Wang y Evans [54], donde la propagación de *bucklings* en recubrimientos de barreras térmicas suele ocurrir perpendicular al eje de aplicación de la carga cíclica (si no encuentran una imperfección), tal que pandeos adyacentes lleguen a unirse, crezcan en tamaño, y aquellos que se generaron a partir de grietas en la intercara tiendan a delaminar. En este sentido, las grietas radiales mostradas en las figuras 5-29 y 5-30 podrían promover la propagación de los pandeos y su posterior delaminación, conforme incrementa el número de ciclos hasta el límite de vida a fatiga, especificado a 10^6 ciclos (figuras de la 5-31a a la 5-31c). En este contexto, la ausencia de fallo adhesivo en el sistema TiN + HWS podría también explicarse sobre la base de que el sustrato desnudo no presentó evidencias de fisuras para el rango de cargas y ciclos evaluados (figuras de la 5-31d a la 5-31f).

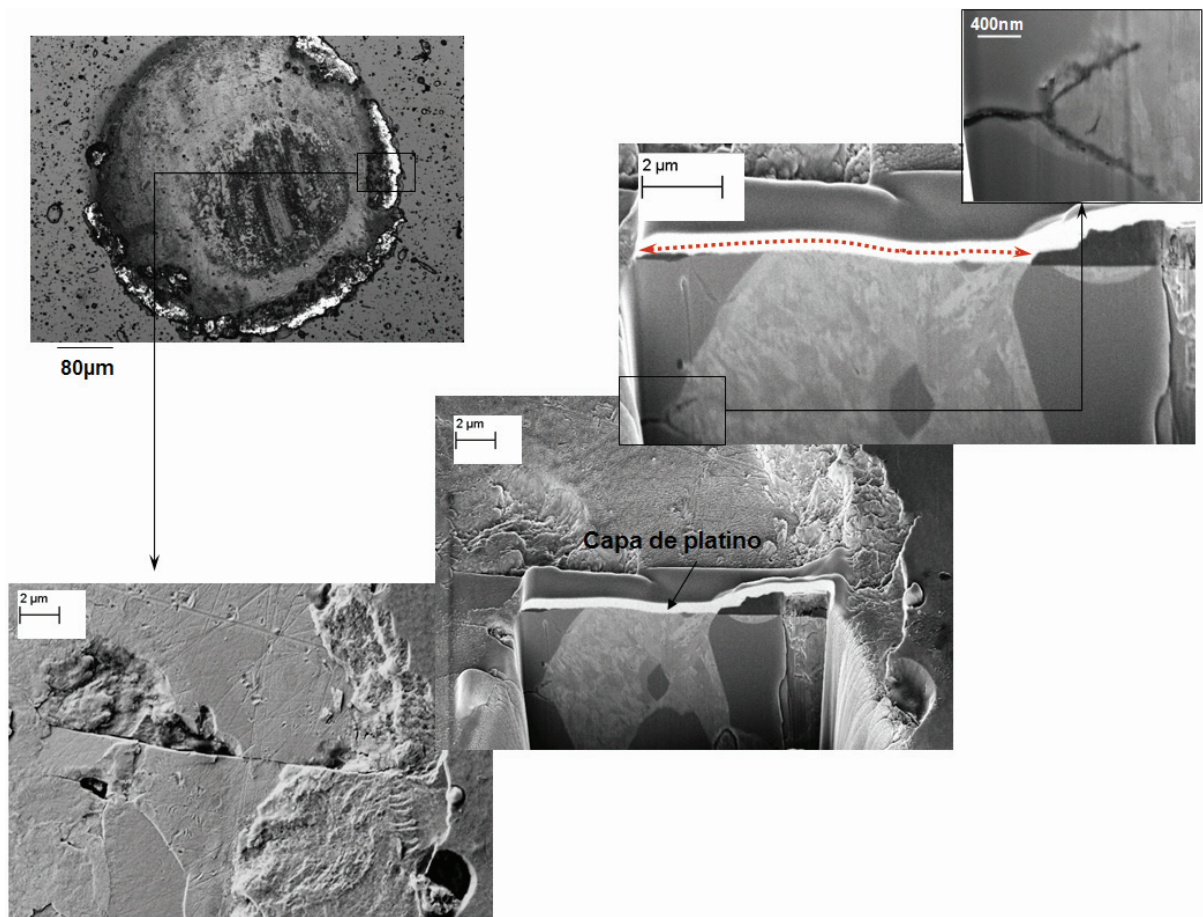


Figura 5 - 30 Sección transversal de la zona donde ya ha delaminado el recubrimiento y se aprecia una grieta radial. Indentación correspondiente a una carga de 800 N sometida a 10^6 ciclos en la superficie del sistema TiN + 1.2379.

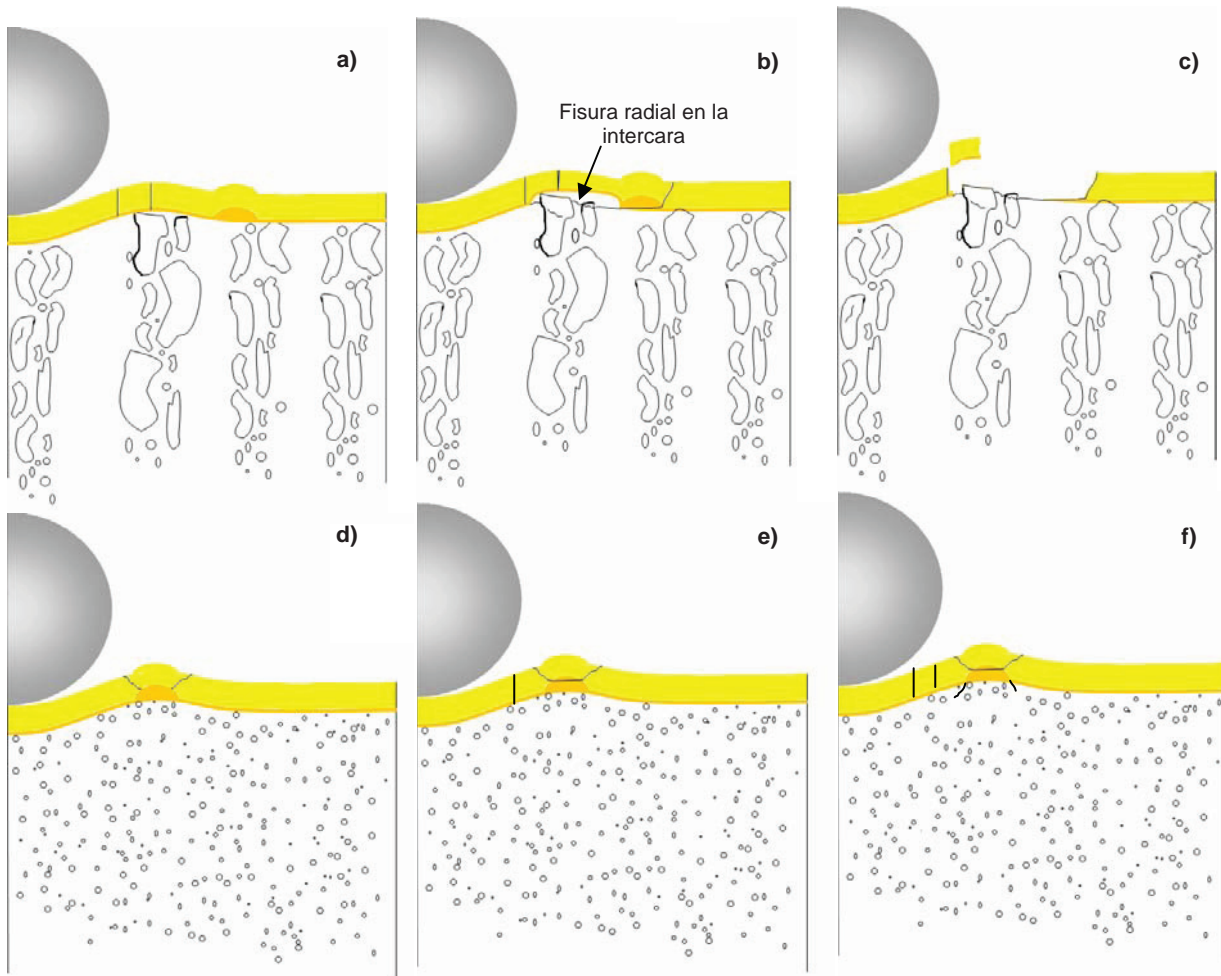


Figura 5 - 31 a-c) Representación esquemática del mecanismo de delaminación inducido por fisuras en la intercara de un sistema sustrato-recubrimiento cuando se utiliza un acero con carburos de gran dimensión y con orientación de forja. d-f) Representación esquemática del mecanismo de agrietamiento para un sistema con el sustrato pulvimetalúrgico.

5.6 CONCLUSIONES

A lo largo de este capítulo se ha llevado a cabo un estudio sistemático para evaluar la respuesta a la fatiga por contacto, bajo solicitaciones de carga monotónica y cíclica, de tres sistemas recubrimiento-sustrato. Para ello se seleccionó como variable la configuración microestructural de los tres aceros de herramienta utilizados como sustratos, y recubiertos por TiN. Las diferencias microestructurales de los aceros provienen de la composición química y la ruta de procesamiento: proceso convencional de fundición y forja, así como un acero elaborado por tecnología PM. La naturaleza química de los aceros determina la morfología, el tamaño y la distribución de los carburos primarios.

De los resultados expuestos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. Los tres sistemas son susceptibles a la degradación por la aplicación de cargas de contacto de naturaleza cíclica. En este contexto, el efecto de la fatiga por contacto se presenta en términos de la aparición de daño de carácter cohesivo y fallo en la intercara sustrato-recubrimiento (delaminación). De esta forma se ha probado la viabilidad de utilizar este ensayo como un método para reproducir daños relacionados con solicitaciones de contacto similares a las existentes en aplicaciones de conformado de chapas metálicas.
2. La indentación sobre el eje de unión entre dos muestras permitió una observación global del mecanismo de daño generado bajo la superficie indentada. De ella se extrajo que para un nivel de carga constante y un incremento en el número de ciclos, los cambios dimensionales fueron mínimos. Sin embargo, a partir de un análisis más detallado, se evidenció la aparición prematura y magnificación general de los mecanismos de daño. Este hecho podría vincularse al efecto que genera la superficie libre existente entre las dos piezas, aún cuando la separación entre éstas sea inferior a 10 μm . No obstante, el proceso evolutivo del daño puede ser descrito por este método, aún cuando la precisión en términos de la carga real aplicada sea distinta al de las muestras homogéneas. En este sentido, la exactitud puede adquirirse con la técnica de haz de iones focalizados, realizando cortes selectivos sobre huellas residuales provenientes de piezas uniformes.

3. Los cortes por el haz de iones focalizados son selectivos, y por tanto reducen la superficie de análisis. Por otra parte, su precisión ayudó a revelar la existencia de dos factores que favorecen el desprendimiento de la capa de TiN: uno está vinculado a la presencia de grietas circunferenciales y microgotas en el recubrimiento; y el otro está asociado a los fallos procedentes del sustrato. Ambos son inducidos por la aplicación de cargas cíclicas, hecho que confirma la degradación existente a nivel de la intercara sustrato-recubrimiento por efecto de la fatiga.
4. La influencia de la configuración microestructural del acero utilizado como sustrato en un sistema recubierto se hace evidente al observar diferencias en la aparición del mecanismo de delaminación. Dichas diferencias no son distinguibles utilizando un ensayo convencional de rayado, ni simples indentaciones bajo solicitaciones de carga monotónica.
5. Los efectos microestructurales a nivel del sustrato deben ser analizados bajo el criterio de resistencia a la nucleación de grietas radiales en los carburos primarios, por ser ésta una variable en el proceso de desprendimiento de la capa. Desde esta perspectiva, la relevante combinación óptima de resistencia y tenacidad intrínsecas de los carburos primarios de los aceros HWS y Universal, así como su morfología más redondeada, menor dimensión y distribución más homogénea, comparadas con las del 1.2379, han demostrado favorecer la adhesión en la intercara sustrato-recubrimiento de los primeros cuando se someten a solicitaciones de contacto cíclico.

5.7 REFERENCIAS

1. BEWILOGUA K., BRÄUER G., DIETZ A., GÄBLER J., GOCH G., KARPUSCHEWSKI B., SZYSZKA B. *Surface technology for automotive engineering*. CIRP Annals – Manufacturing Technology 58 (2009) 608-627.
2. HOGMARK S., JACOBSON S., LARSSON M. *Design and evaluation of tribological coatings*. Wear 246 (2000) 20-33.
3. MITTERER C., HOLLER F., REITBERGER D., BADISCH E., STOIBER M., LUGMAIR C., NÖBAUER R., MÜLLER TH., KULLMER R. *Industrial applications of PACVD hard coatings*. Surface and Coatings Technology 163-164 (2003) 716-722.
4. SUBRAMANIAN C., STRAFFORD K.N., WILKS T.P., WARD L.P. *On the design of coating systems: Metallurgical and other considerations*. Journal of Materials Processing Technology 56 (1996) 385-397.
5. FOX V., JONES A., RENEVIER N.M., TEER D.G. *Hard lubricating coatings for cutting and forming tools and mechanical components*. Surface and Coatings Technology 125 (2000) 347-353.
6. MURAKAWA M., TAKEUCHI S. *Evaluation of tribological properties of DLC films used in sheet forming of aluminum sheet*. Surface and Coatings Technology 163-164 (2003) 561-565.
7. PODGORNIK B., HOGMARK S., SANDBERG O. *Influence of surface roughness and coating type on the galling properties of coated forming tool steel*. Surface and Coatings Technology 184 (2004) 338-348.
8. FIELD S.K., JARRATT M., TEER D.G. *Tribological properties of graphite-like and diamond-like carbon coatings*. Tribology International 37 (2004) 949-956.
9. CARLSSON P., OLSSON M. *PVD coatings for sheet metal forming processes: a tribological evaluation*. Surface and Coatings Technology 200 (2006) 4654-4663.

10. PODGORNIK B., HOGMARK S., SANDBERG O. *Proper coating selection for improved galling performance of forming tool steel*. Wear 261 (2006) 15-21.
11. HEINRICHS J., JACOBSON S. *Laboratory test simulation of aluminium cold forming influence from PVD tool coatings on the tendency to galling*. Surface and Coatings Technology 204 (2010) 3606-3613.
12. HARLIN P., CARLSSON P., BEXELL U., OLSSON M. *Influence of surface roughness of PVD coatings on tribological performance in sliding contacts*. Surface and Coatings Technology 201 (2006) 4253-4259.
13. STOIBER M., WAGNER J., MITTERER C., GAMMER K., HUTTER H., LUGMAIR C., KULLMER R. *Plasma-assisted pre-treatment for PACVD TiN coatings on tool steel*. Surface and Coatings Technology 174-175 (2003) 687-693.
14. PODGORNIK B., HOGMARK S., SANDBERG O., LESKOVSEK V. *Wear resistance and anti-sticking properties of duplex treated forming tool steel*. Wear 254 (2003) 1113-1121.
15. KNOTEK O., BOSSERHOFF B., SCHREY A., LEYENDECKER T., LEMMER O., ESSER S. *A new technique for testing the impact load of thin films: the coating impact test*. Surface and Coatings Technology 54-55 (1992) 102-107.
16. HEINKE W., LEYLAND A., MATTHEWS A., BERG G., FRIEDRICH C., BROSZEIT E. *Evaluation of PVD nitride coatings, using impact, scratch and Rockwell-C adhesion tests*. Thin Solid Films 270 (1995) 431-438.
17. WANG J.S., SUGIMURA Y., EVANS A.G., TREDWAY W.K. *The mechanical performance of DLC films on steel substrates*. Thin Solid Films 325 (1998) 163-174.
18. BEGLEY M.R., EVANS A.G., HUTCHINSON J.W. *Spherical impression of thin films on elastic-plastic substrates*. International Journal of Solids and Structures 36 (1999) 2773-2788.

19. BOUZAKIS K.-D., VIDAKIS N., DAVID K. *The concept of an advanced impact tester supported by evaluation software for the fatigue strength characterization of hard layered media*. Thin Solid Films 355-356 (1999) 322-329.
20. LUGSCHEIDER E., KNOTEK O., WOLFF C., BÄRWULF S. *Structure and properties of PVD-coatings by means of impact tester*. Surface and Coatings Technology 116-119 (1999) 141-146.
21. STOIBER M., PANZENBÖCK M., MITTERER C., LUGMAIR C. *Fatigue properties of Ti-based hard coatings deposited onto tool steels*. Surface and Coatings Technology 142-144 (2001) 117-124.
22. BATISTA J.C.A., GODOY C., MATTHEWS A. *Impact testing of duplex and non-duplex (Ti,Al)N and Cr-N PVD coatings*. Surface and Coatings Technology 163-164 (2003) 353-361.
23. BATISTA J.C.A., GODOY C., PINTAÚDE G., SINATORA A., MATTHEWS A. *An approach to elucidate the different response of PVD coatings in different tribological tests*. Surface and Coatings Technology 174-175 (2003) 891-898.
24. MENDIBIDE C., STEYER P., FONTAINE J., GOUDEAU P. *Improvement of the tribological behaviour of PVD nanostratified TiN/CrN coatings — An explanation*. Surface and Coatings Technology 201 (2006) 4119-4124.
25. STEYER PH., MEGE A., PECH D., MENDIBIDE C., FONTAINE J., PIERSON J.-F., ESNOUF C., GOUDEAU P. *Influence of the nanostructuration of PVD hard TiN-based films on the durability of coated steel*. Surface and Coatings Technology 202 (2008) 2268-2277.
26. ASTM Standard Test Method. *Adhesion strength and mechanical failure modes of ceramic coatings by quantitative single point scratch testing*. Designation C 1624-05 (2005).

27. BULL S.J., BERASETEGUI E.G. *An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing*. Tribology International 39 (2006) 99-114.
28. JAYARAM V., BHOWMICK S., XIE Z.-H., MATH S., HOFFMAN M., BISWAS S.K. *Contact deformation of TiN coatings on metallic substrates*. Materials Science and Engineering A 423 (2006) 8-13.
29. TABOR D. *The hardness of solids*. Review of Physics in Technology 1 (1970) 145-179.
30. HAMMOND B.L., ARMSTRONG R.W. *Recovered elastic and plastic strains at residual micro-indentations in an MgO crystal*. Philosophical Magazine Letters 57 (1988) 41-47.
31. LAWN B.R. *Indentation of ceramics with spheres: A century after Hertz*. Journal of the American Ceramic Society 81 (1998) 1977-1994.
32. ZHANG H., FANG Z. Z., BELNAP J.D. *Quasi-plastic deformation of WC-Co composites loaded with spherical indenter*. Metallurgical and Materials Transactions A 38 (2007) 552-561.
33. BANTLE R., MATTHEWS A. *Investigation into the impact wear behaviour of ceramic coatings*. Surface and Coatings Technology 74-75 (1995) 857-868.
34. DIAO D.F., KATO K., HOKKIRIGAWA K. *Fracture mechanisms of ceramic coatings in indentation*. ASME Journal of Tribology 116 (1994) 860-869.
35. STUDMAN C.J., FIELD J.E. *The indentation of hard metals: the role of residual stresses*. Journal of Materials Science 12 (1977) 215-218.
36. ABUDAIA F.B., EVANS J.T., SHAW B.A. *Spherical indentation fatigue cracking*. Materials Science and Engineering A 391 (2005) 181-187.
37. RAMSEY P.M., CHANDLER H.W., PAGE T.F. *Modelling the contact response of coated systems*. Surface and Coatings Technology 49 (1991) 504-509.

38. ABDUL-BAQUI A., VAN DER GIESSEN E. *Numerical analysis of indentation-induced cracking of brittle coatings on ductile substrates*. International Journal of Solids and Structures 39 (2002) 1427-1442.
39. CAIRNEY J.M., TSUKANO R., HOFFMAN M.J., YANG M. *Degradation of TiN coatings under cyclic loading*. Acta Materialia 52 (2004) 3229–3237.
40. FLECK N.A., KANG K.J., ASHBY M.F. *The cyclic properties of engineering materials*. Acta Metallurgica et Materialia 42 (1994) 365-381.
41. RITCHIE R.O. *Mechanisms of fatigue-crack propagation in ductile and brittle solids*. International Journal of Fracture 100 (1999) 55-83.
42. BERMEJO R., TORRES Y., ANGLADA M., LLANES L. *Fatigue behavior of alumina–zirconia multilayered ceramics*. Journal of the American Ceramic Society 91 (2008) 1618-1625.
43. OETTEL H., WIEDEMANN R. *Residual stresses in PVD hard coatings*. Surface and Coatings Technology 76-77 (1995) 265-273.
44. HOLMBERG K., RONKAINEN H., LAUKKANEN A., WALLIN K., HOGMARK S., JACOBSON S., WIKLUND U., SOUZA R.M., STAHL P. *Residual stresses in TiN, DLC and MoS₂ coated surfaces with regard to their tribological fracture behaviour*. Wear 267 (2009) 2142-2156.
45. MATTHEWS A., LEFKOW A.R. *Problems in the physical vapour deposition of titanium nitride*. Thin Solid Films 126 (1985) 283–291.
46. MÜNZ W.-D., LEWIS D.B., CREASEY S. *Defects in TiN and TiAlN coatings grown by combined cathodic arc/unbalanced magnetron technology*. Vacuum 46 (1995) 323-330.
47. ANDERS A. *Approaches to rid cathodic arc plasmas of macro- and nanoparticles: a review*. Surface and Coatings Technology 120-121 (1999) 319-330.

48. PETROV I., LOSBICHLER P., BERGSTROM D., GREENE J.E., MÜNZ W.-D., HURKMANS T., TRINH T. *Ion-assisted growth of $Ti_{1-x}Al_xN/Ti_{1-y}Nb_yN$ multilayers by combined cathodic-arc/magnetron-sputter deposition*. Thin Solid Films 302 (1997) 179-192.
49. SHIAO M.-H., SHIEU F.-S. *A formation mechanism for the macroparticles in arc ion-plated TiN films*. Thin Solid Films 386 (2001) 27-31.
50. CARVALHO N.J.M., ZOESTBERGEN E., KOOI B.J., DE HOSSON J.TH.M. *Stress analysis and microstructure of PVD monolayer TiN and multilayer TiN/(Ti,Al)N coatings*. Thin Solid Films 429 (2003) 179-189.
51. CASELLAS D., CARO J., MOLAS S. PRADO J.M., VALLS I. *Fracture toughness of carbides in tool steels evaluated by nanoindentation*. Acta Materialia 55 (2007) 4277-4286.
52. HELBAWI H., ZHANG L., ZARUDI I. *Difference in subsurface damage in indented specimens with and without bounding layer*. International Journal of Mechanical Sciences 43 (2001) 1107-1121.
53. HUTCHINSON J., HE M., EVANS A. *The influence of imperfections on the nucleation and propagation of buckling driven delamination*. Journal of Mechanics and Physics of Solids 48 (2000) 709-734.
54. WANG J., EVANS A. *Effects of strain cycling on buckling, cracking and spalling of thermally grown alumina on a nickel-based bond coat*. Acta Materialia 47 (1999) 699-710.

CAPÍTULO VI

Contacto esférico en sistemas recubiertos: influencia del recubrimiento en el comportamiento global del sistema.

Del Capítulo V se extrajo que el acero HWS utilizado como sustrato, en el sistema recubierto por una capa dura de TiN, tiende a reducir los mecanismos de daño vinculados a la aplicación de un rango de cargas cíclicas por contacto esférico. Tal como se ha discutido previamente, la mínima orientación fibrosa, la distribución homogénea, así como las propiedades mecánicas y morfológicas de los carburos primarios del acero pulvimetalúrgico son características que favorecen la adherencia de la capa fina de nitruro de titanio, aún en la presencia de defectos (microgotas) inherentes al proceso de deposición del recubrimiento. Esto representa una evaluación favorable de cara a la utilización de aceros PM recubiertos en utillajes de conformado, donde las propiedades de tenacidad y resistencia a la fractura necesarias en estos componentes son cubiertas por el sustrato mientras que los requerimientos asociados a la resistencia al desgaste son satisfechos por el recubrimiento.

Sin embargo, el coste asociado a la fabricación de aceros por ruta PM sigue representando la limitante principal para su masificación en la industria de utillajes de conformado [1]. Es por ello que también es necesario contar con materiales alternativos, fabricados por métodos convencionales de fundición y forja que brinden altas prestaciones mecánicas, como es el caso del acero Universal. Este material representa, como se demostró en el capítulo anterior, un sustrato viable para recubrir debido a que cuenta con una configuración microestructural que minimiza y retrasa el desprendimiento de la capa de TiN, en comparación con un sustrato de acero 1.2379.

En el presente capítulo se evalúa la respuesta al contacto por indentación esférica de sistemas sustrato-recubrimiento cuyas capas exhiben diferencias a nivel de composición química,

microestructura y rugosidad. El objetivo es reducir los mecanismos de daño, observados previamente en el sistema TiN (PVD) + Universal, utilizando distintas calidades de capas finas de alta dureza mientras se mantiene constante la variable sustrato mediante el empleo del acero Universal en todos los casos. Para ello se han depositado dos recubrimientos duros por CVD a baja presión, y adicionalmente una capa gradiente con bajo coeficiente de fricción por PVD mediante bombardeo de iones. De esta forma los tres sistemas sustrato-recubrimiento a evaluar en este capítulo son: TiN (CVD) + Universal, TiC (CVD) + Universal y W-C:H (PVD) + Universal, tal como se indica en la figura 6-1.

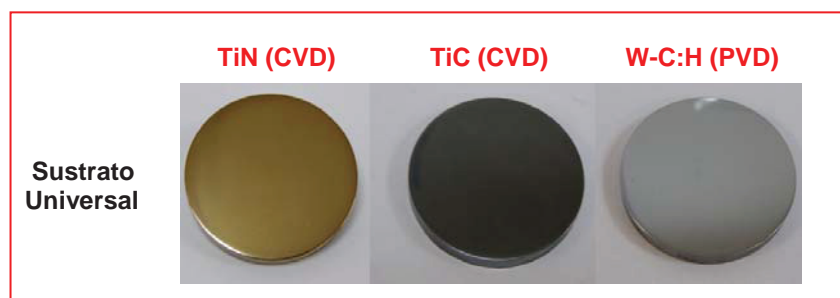


Figura 6 - 1 Muestras utilizadas para evaluar la influencia del recubrimiento para un mismo sustrato (acero Universal).

6.1 PROTOCOLO DE EVALUACIÓN DE SISTEMAS RECUBIERTOS: VARIABLE RECUBRIMIENTO

El diagrama de flujo de la figura 6-2 representa de forma esquemática y secuencial el protocolo experimental utilizado para determinar la influencia del recubrimiento en el comportamiento global del sistema, específicamente cuando éste se somete a un nivel específico de carga cíclica aplicada por indentación esférica. Al igual que en el capítulo anterior, los primeros pasos consisten en determinar la resistencia al rayado, con el fin de garantizar un nivel de adherencia satisfactoria extraída de un ensayo estandarizado, y la dureza intrínseca de los recubrimientos. La evaluación de estas propiedades mecánicas para los tres sistemas se expuso previamente en el Capítulo III.

La respuesta al contacto por indentación esférica bajo solicitaciones de carga monotónica se evaluó de igual forma que para los sistemas cuya variable fue el sustrato, es decir:

- Aplicar cargas monotónicas (P) en un rango de 50 a 4000 N con incrementos de 100 N, utilizando esferas de carburo cementado con distintas dimensiones de radio para construir la curva presión media – deformación.

Considerando que el sistema TiN + Universal presenta el mecanismo de fallo más crítico para un nivel específico de carga máxima de 800 N, el protocolo de indentación esférica cíclica consistió en:

- Aplicar un nivel de carga máxima cíclica (P_{\max}) de 800 N e incrementan el número de ciclos hasta un millón, condición para la cual se evidenció el desprendimiento de la capa de TiN depositada por PVD sobre el acero Universal (Capítulo V). Para ello, se utilizó un indentador esférico con un radio de 1,25 mm.

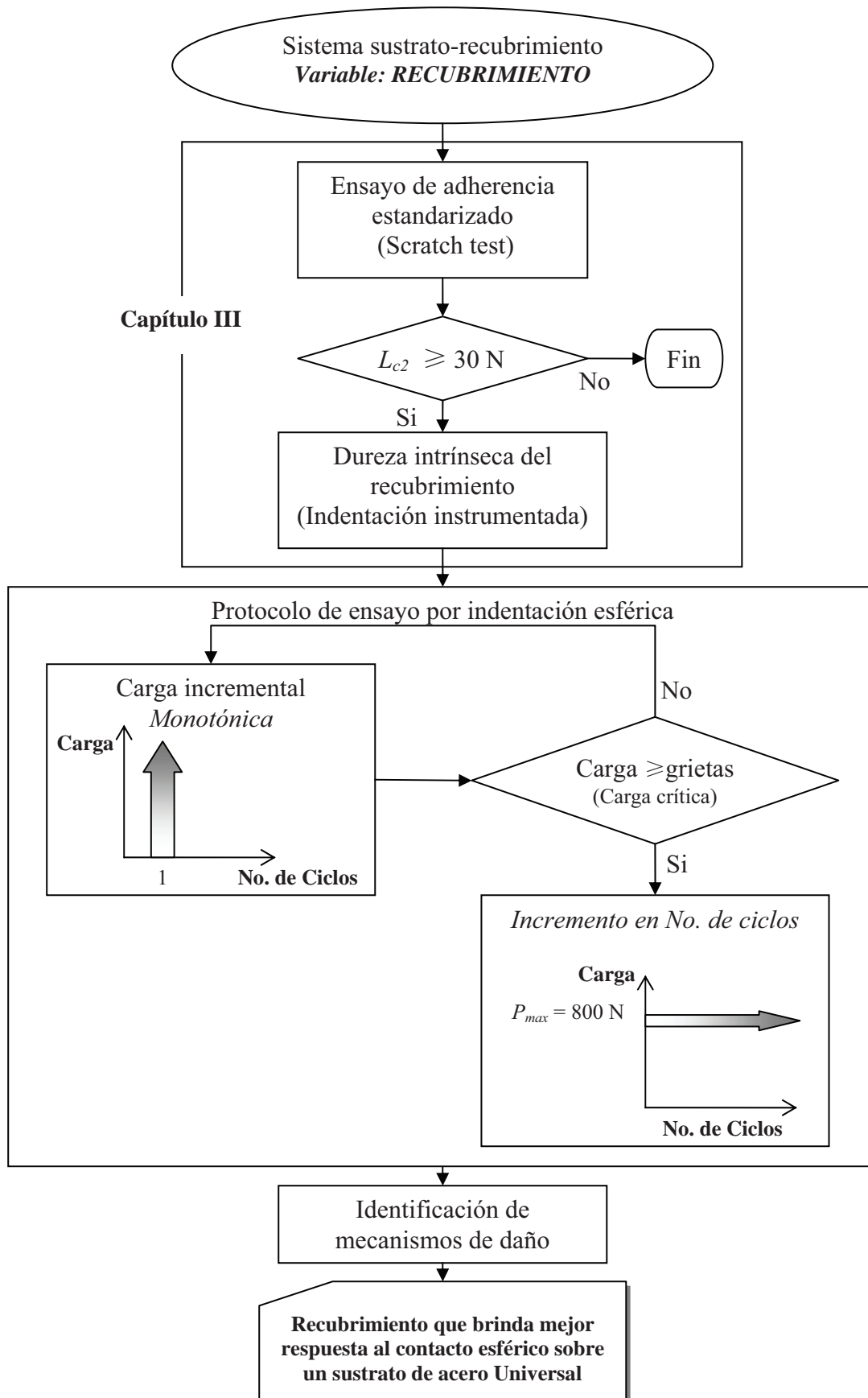
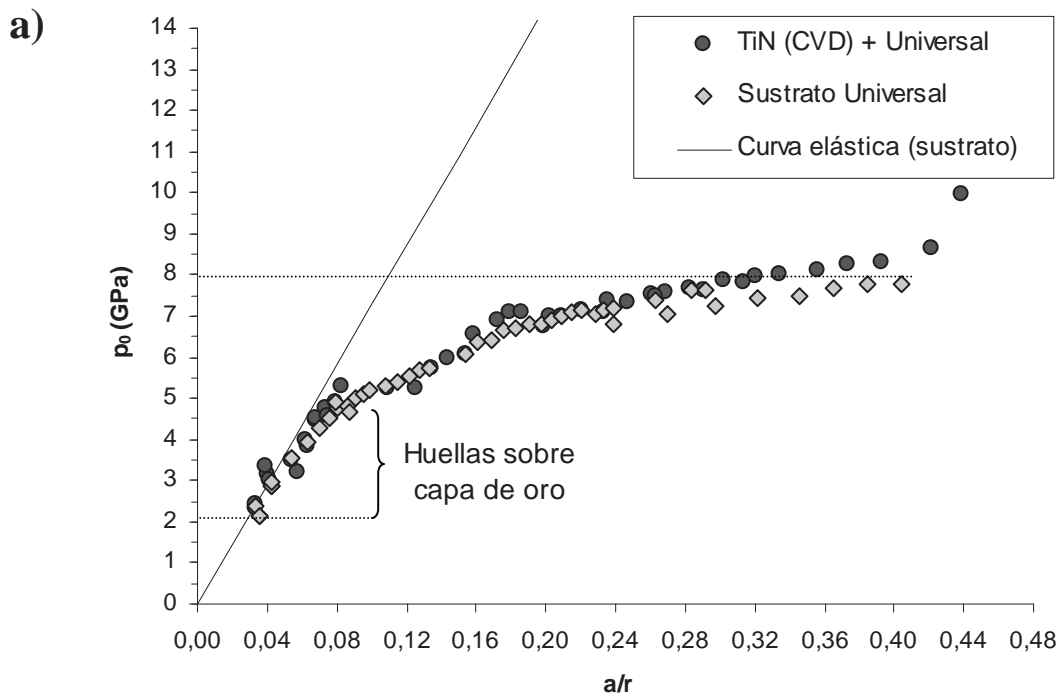


Figura 6 - 2 Diagrama de flujo correspondiente al protocolo de evaluación de la influencia del recubrimiento sobre la respuesta mecánica a cargas de contacto en sistemas recubiertos.

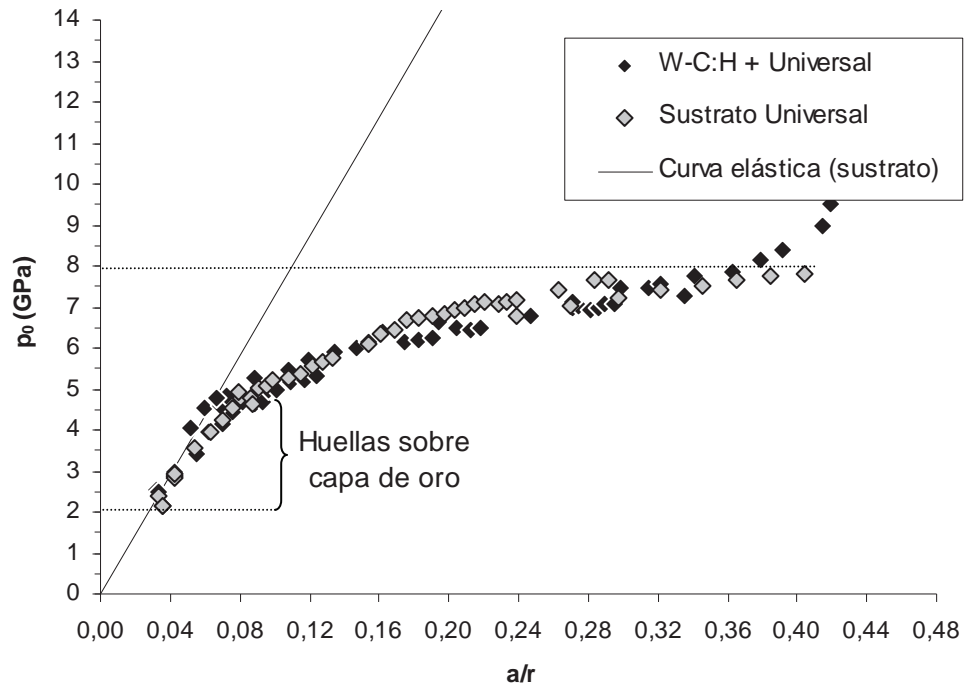
6.2 RESPUESTA AL CONTACTO POR INDENTACIÓN ESFÉRICA BAJO SOLICITACIONES DE CARGA MONOTÓNICA

Los valores de presión media ($p_0 = P/\pi \cdot a^2$) se graficaron en función de la deformación inducida por la indentación esférica (a/r), tal como se muestra en la figura 6-3. Para generar diferentes niveles de presión dentro del rango de cargas establecido por las especificaciones de la máquina servohidráulica, las curvas se construyeron a partir de la medición de las huellas residuales procedentes de esferas de metal duro con distintas dimensiones, las cuales corresponden a: 0,5, 1,25 y 2,5 mm de radio. Las curvas presión media-deformación de los sistemas se han comparado con la curva del sustrato de acero Universal sin recubrir.

La región elástica de cada curva se adquirió midiendo el diámetro de las huellas residuales impresas sobre una capa muy fina de oro (ver micrografías de la figura 6-4) y provenientes de la esfera de mayor radio. El buen ajuste entre la curva teórica hertziana y la curva experimental para niveles bajos de presión p_0 , hacen de este método una forma viable para evaluar la transición entre los regímenes elástico y plástico para los sistemas recubiertos estudiados.



b)



c)

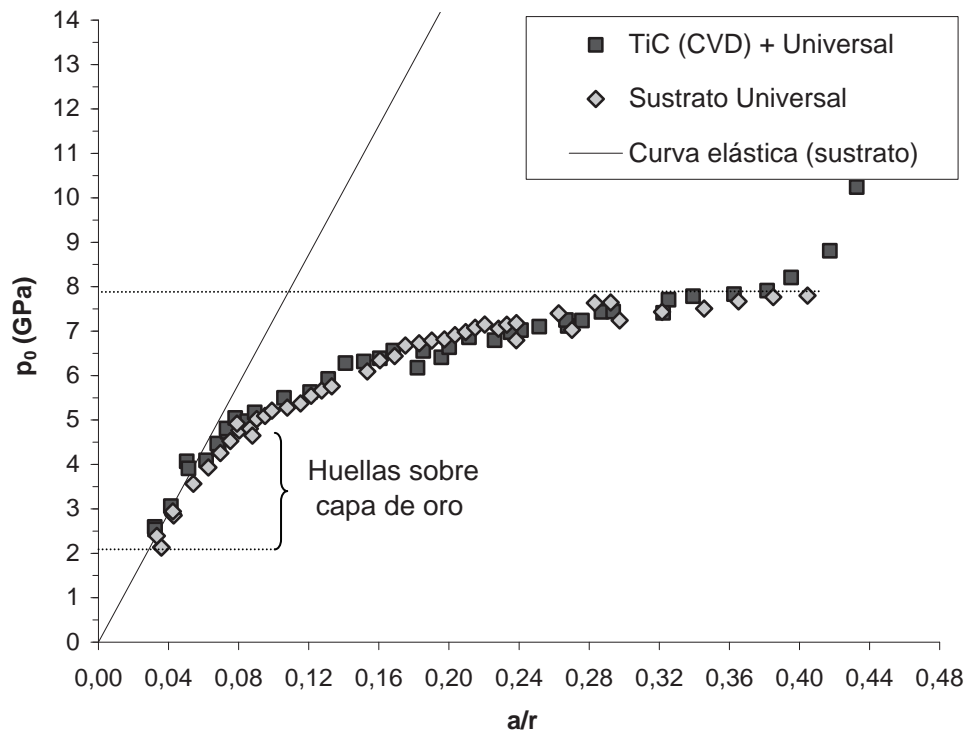


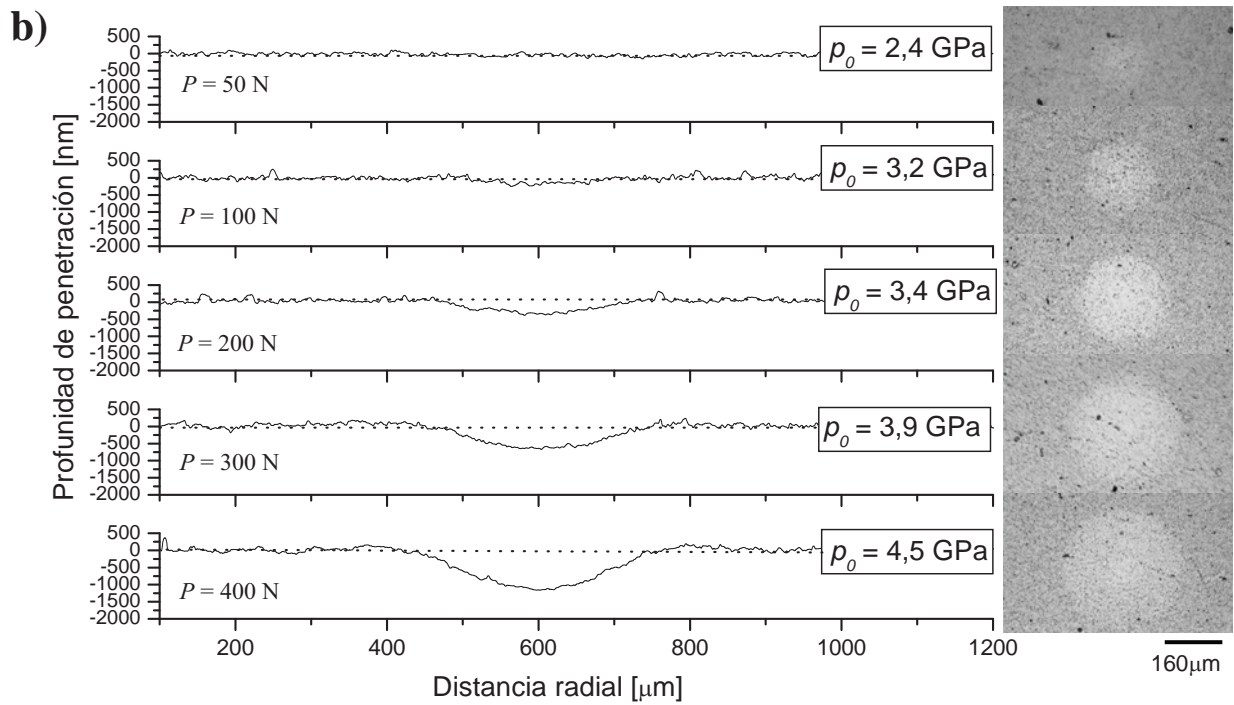
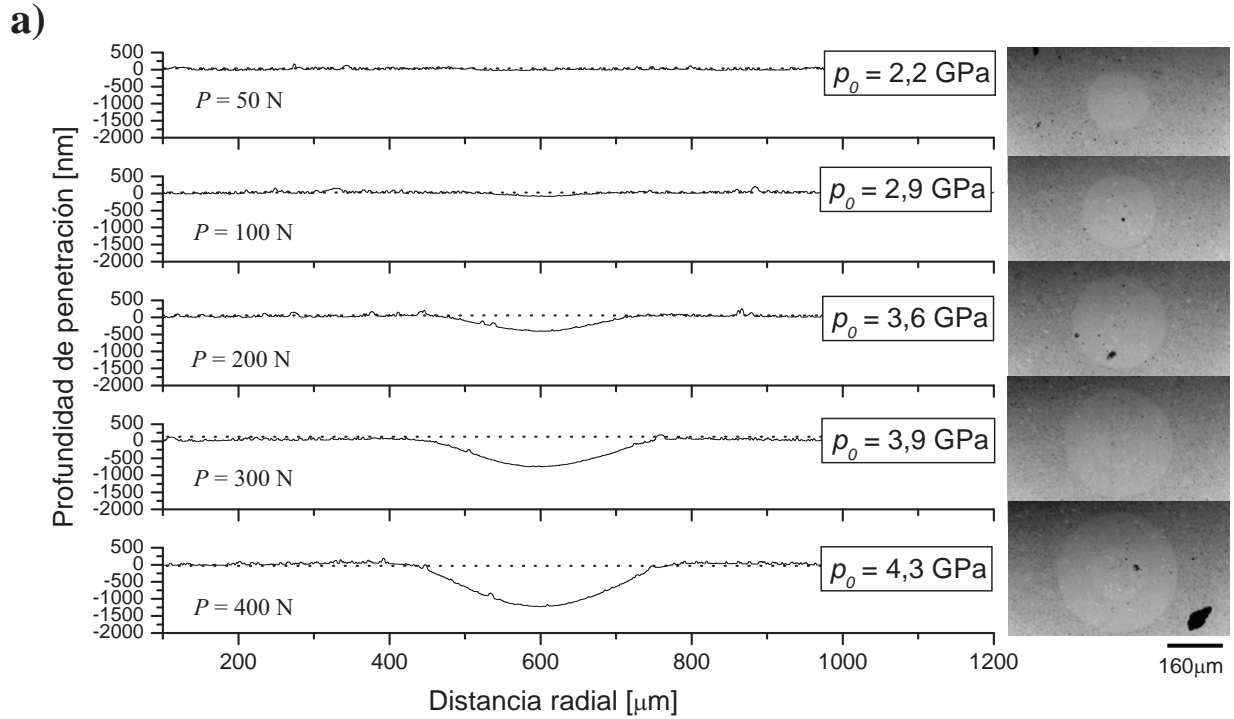
Figura 6 - 3 Curvas presión de indentación- deformación para los sistemas recubiertos:

a) TiN (CVD) + Universal, b) W-C:H (PVD) + Universal, y c) TiC (PVD) + Universal.

En el Capítulo V se observó que la presión media de indentación para el inicio de la plasticidad (p_y) del acero Universal sin recubrir es de 2,9 GPa, tal como se ilustra en la figura 6-4a. En el gráfico se observa como la deformación del acero es exclusivamente elástica para niveles bajos de presión, pero conforme ésta incrementa se hace evidente la deformación plástica. La evolución de perfiles expuestos en las figuras 6-4b, 6-4c y 6-4d indican que los recubrimientos TiN (CVD), W-C:H (PVD) y TiC (CVD) depositados sobre la misma calidad de acero y con la misma dureza, no influyen significativamente en el inicio de la deformación plástica del sistema. Los valores de p_y para los tres sistemas sustrato-recubrimiento oscilan en un rango de 3,0 a 3,2 GPa. De igual manera, para los tres sistemas los datos experimentales de la curva presión-deformación del sustrato desnudo y el recubierto se solapan conforme incrementa la presión media aplicada (figura 6-3).

Este fenómeno concuerda con el tercer escenario mostrado en la figura 4-3 del Capítulo IV, donde los espesores de capa son significativamente menores comparados con el radio de contacto generado por la indentación esférica ($d \ll a$). Es decir, la relación entre el espesor de capa (ver tabla 6-1) y la dimensión de la huella residual proveniente de la esfera de 2,5 mm de radio, localiza al máximo esfuerzo cortante en el interior del sustrato [2,3]. Este hecho se cumple incluso para el sistema cuyo recubrimiento es el de mayor espesor, el TiC (CVD), el cual presenta el máximo esfuerzo de cizalla a una distancia aproximada de 60 μm desde la superficie, y por tanto dentro del sustrato (considerando que τ_{max} se localiza a una profundidad de $\sim 0,47a$, siendo a el radio de contacto [2]). De esta forma, se podría afirmar que el recubrimiento cerámico no afecta el inicio y la subsiguiente deformación plástica del sistema, siendo entonces ambos fenómenos gobernados mayoritariamente por la deformación del sustrato.

El régimen totalmente plástico (*full plastic deformation*) de los tres sistemas se alcanza para niveles de presión media de aproximadamente 8 GPa, es decir cuando $p_0 \approx 3,1 Y$. Por encima de este valor, el incremento en la carga aplicada no implica el aumento en los valores de deformación debido a la pérdida de esfericidad del indentador.



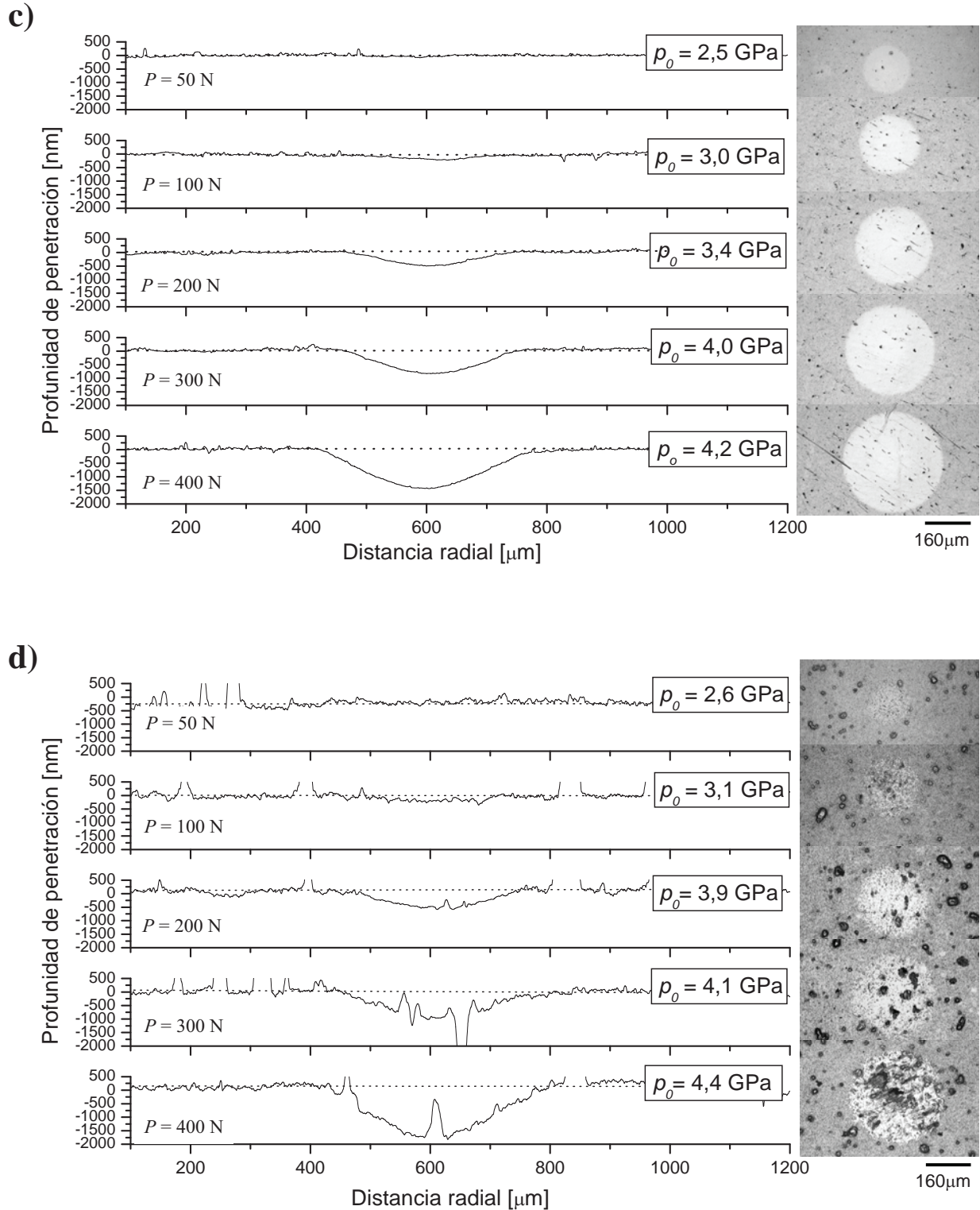


Figura 6 - 4 Profundidad y huellas residuales en: a) el sustrato Universal sin recubrir y los sistemas, b) TiN (CVD) + Universal, c) W-C:H + Universal, y d) TiC(CVD) + Universal.

Tabla 6 - 1 Valores de dureza intrínseca y espesores de capa (datos extraídos del Capítulo III).

Recubrimientos	H (GPa)	Espesores de capa (μm)
TiN depositado por PVD	$30,9 \pm 1,9$	$1,9 \pm 0,1$
TiN depositado por CVD	$23,0 \pm 1,3$	$1,9 \pm 0,6$
W-C:H depositado por PVD	$7,6 \pm 1,5$	$3,0 \pm 0,4$
TiC depositado por CVD	$30,6 \pm 9,1$	$5,8 \pm 0,3$

Tras aplicar un rango de cargas monotónicas con un indentador de 1,25 mm de radio, la evolución del daño en la superficie de los sistemas sustrato-recubrimiento se inspeccionó mediante microscopía óptica. Nuevamente, y tal como ocurrió en el caso del TiN (PVD) depositado sobre las tres calidades de acero de herramienta, se observó que las grietas circunferenciales en la superficie del recubrimiento y en la periferia de la indentación (figura 6-5) emergieron tras aplicar niveles de carga por encima del valor de p_y . Este resultado sustenta la teoría de que la deformación plástica del sustrato es un evento necesario para inducir esfuerzos de tensión radial lo suficientemente elevados para agrietar el recubrimiento, al menos para configuraciones donde $d \ll a$.

Aún cuando los tres sistemas exhiben una respuesta similar en términos de deformación, la carga crítica (P_{cl}) y la presión media crítica para la aparición de grietas circunferenciales (p_{cl}) es diferente para los tres sistemas. En la tabla 6-2 se presentan los valores correspondientes a la carga y presión media crítica de los tres sistemas (Figura 6-5). Las grietas circunferenciales en el sistema TiC (CVD) + Universal aparecen cuando se aplica un nivel de carga equivalente al 72% de la P_{cl} del sistema TiN (CVD) + Universal. La presencia de un gran número de microgotas en la superficie del carburo de titanio puede favorecer el mecanismo de agrietamiento, debido a que dichos defectos son puntos de concentración de esfuerzos. Adicionalmente, el espesor y la dureza del TiN (CVD) son menores que los valores correspondientes al TiC (CVD). Estos factores también podrían influir en los mecanismos de agrietamiento de la capa [4].

Al comparar las capas de nitruro de titanio depositadas por PVD y CVD sobre un sustrato de acero Universal, la presencia de un gran número de microgotas en la superficie del recubrimiento TiN (PVD) favorece la aparición de grietas y parece contrarrestar la presencia de los esfuerzos compresivos, observados de forma cualitativa en la figura 3-35a y que pueden alcanzar valores de hasta -4,5 GPa cuando se depositan capas de TiN por PVD sobre aceros de herramienta [5].

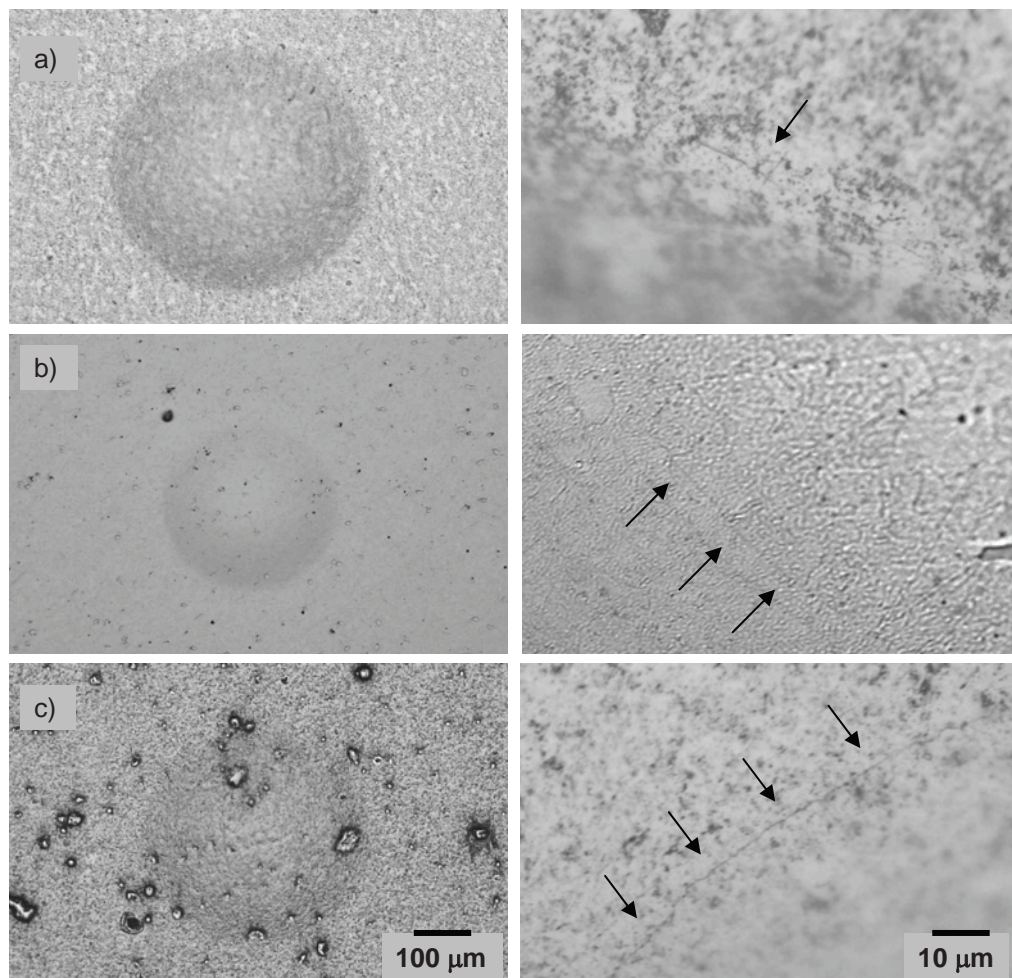


Figura 6 - 5 Grietas circunferenciales observadas bajo solicitaciones de carga monotónica sobre la superficie de los recubrimientos a) TiN (CVD) a 1100N, b) W-C:H (PVD) a 400 N y c) TiC (CVD) a 800 N depositados sobre el acero Universal.

Por otro lado, la aparición de grietas circunferenciales en el sistema W-C:H + Universal es un evento prematuro (figura 6-5b y tabla 6-2), ocurriendo para niveles de carga muy bajos comparados con el resto de los sistemas. A diferencia del efecto de las microgotas y dado que la superficie del W-C:H posee los valores de rugosidad más bajos (tabla 3-13), dicha variación puede explicarse en términos de la magnitud de los esfuerzos compresivos. Holmberg et al. [5] han observado que la tenacidad a la fractura intrínseca de los recubrimientos tipo DLC y TiN

(PVD) pueden incrementar al aumentar la magnitud de dichos esfuerzos. En este contexto, los recubrimientos convencionales tipo DLC poseen esfuerzos compresivos de valor aproximado a 3 GPa [5,6], pero tienden a disminuir significativamente al incorporar dopantes metálicos. Específicamente para las capas tipo W-DLC se han reportado esfuerzos compresivos menores a 1 GPa [7], siendo esta magnitud hasta cuatro veces menor que los esfuerzos indicados para los recubrimientos de TiN (PVD) depositados sobre aceros. Correlacionando este valor con la tenacidad a la fractura, la capa carbonácea hidrogenada suele estar en un rango de 1,0 a 1,9 $MPa \cdot m^{1/2}$ [5,6], mientras que los valores del TiN están en un rango de 3 a 11 $MPa \cdot m^{1/2}$ [4,5].

Tabla 6 - 2 Cargas y presiones críticas de indentación esférica bajo solicitaciones de carga monotónica para diferentes recubrimientos depositados sobre un acero Universal.

<i>Sistemas recubiertos</i>	<i>Carga crítica monotónica para la aparición de grietas</i> $P_{c1} [N]$	<i>Presión crítica monotónica para la aparición de grietas</i> $p_{c1} [GPa]$
TiN (PVD) + Universal	1000	6,6
TiN (CVD) + Universal	1100	7,1
W-C:H + Universal	400	5,7
TiC (CVD) + Universal	800	6,4

En lo que se refiere a la inspección de daño, el carácter amorfo del recubrimiento W-C:H y su consecuente transparencia resulta ser una característica muy interesante, ya que facilitó el análisis subsuperficial por microscopía óptica para detectar posibles mecanismos de fallo. Con ello se observó que a cargas aplicadas muy elevadas aparecieron grietas radiales en la superficie del recubrimiento W-C:H (figura 6-6a), las cuales están íntimamente relacionadas con la ubicación de los carburos primarios fisurados del sustrato de acero Universal. Para el mismo nivel de carga (3500 N), se identificaron grietas radiales en la periferia de la huella del TiN (CVD) tal como se muestran en la figura 6-6b. Las grietas radiales en la periferia de la huella también fueron visibles en el sustrato desnudo (figura 5-14), donde los esfuerzos de máxima tensión suelen cambiar de sollicitación radial a circunferencial en aceros de alta dureza sometidos a una deformación plástica severa [8,9]. Según lo antes descrito, se podría deducir que las grietas

radiales emergentes en los sistemas recubiertos surgen a partir de la fisuración de los carburos primarios del sustrato propagándose posteriormente al recubrimiento.

En contraparte, las fisuras circunferenciales parecen tener su origen en la superficie de la capa. Por ejemplo, para el recubrimiento carbonáceo hidrogenado no se observa indicio de daño subsuperficial en los carburos primarios del sustrato ubicados en la periferia de la huella para el nivel de carga crítica evaluado (figura 6-5b). Asimismo, la ubicación de las grietas circunferenciales coincide con la zona de máxima tensión radial indicada como causante de este tipo de fisuras [10,11].

Finalmente se debe destacar que, pese al agrietamiento prematuro del recubrimiento del W-C:H y de la presencia de microgotas en la superficie del TiC (CVD), los tres sistemas evaluados no presentaron indicios de desprendimiento de capa bajo la aplicación de cargas monotónicas. Este hecho experimental fue considerado como crítico para la decisión de extender su evaluación al caso de solicitaciones de contacto cíclicas. Los resultados obtenidos se presentan en la siguiente sección.

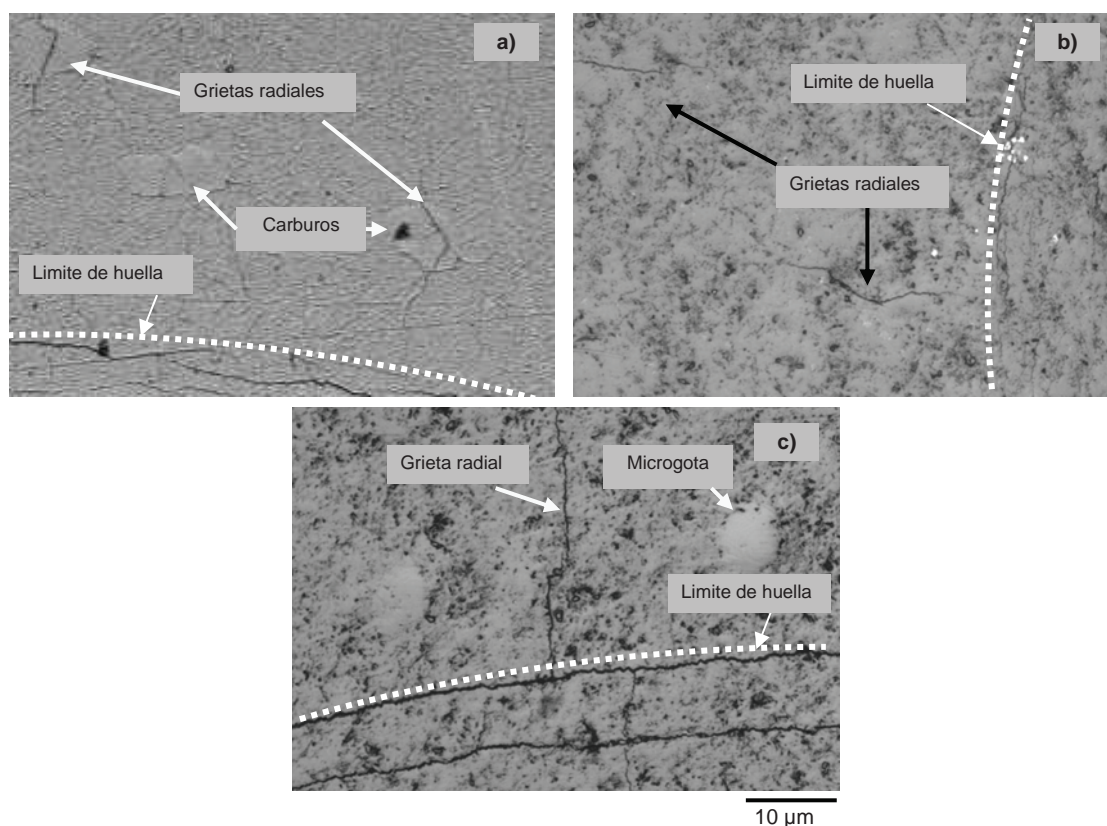


Figura 6 - 6 Secciones del contorno de huellas residuales donde se distinguen fisuras radiales en la superficie de los sistemas: a) W-C:H + Universal (3500 N), b) TiN (CVD) + Universal (3500 N), y c) TiC + Universal (2200 N).

6.3 RESPUESTA AL CONTACTO POR INDENTACIÓN ESFÉRICA BAJO SOLICITACIONES DE CARGA CÍCLICA

En este capítulo los ensayos de fatiga por contacto se diseñaron para evaluar la susceptibilidad a la aparición de diferentes mecanismos de daño en sistemas de capas distintas pero depositadas sobre un único sustrato. Del Capítulo V se extrajo que aplicando una carga máxima (P_{\max}) cíclica de 800 N se induce el daño más crítico (delaminación del recubrimiento) en el sistema TiN (PVD) + Universal. A partir de este resultado, y en el contexto de acotar el mínimo de ensayos a realizar, se estableció como objetivo la mejora en el comportamiento global del sistema sobre las bases de buscar capas que redujeran o evitaran el desprendimiento de la capa para el mismo nivel de carga y número de ciclos. Para ello, en esta sección se utilizaron capas de TiN (CVD), W-C:H (PVD) y TiC (CVD) depositadas sobre el acero Universal como sustrato. Estos sistemas fueron sometidos a ensayos de contacto esférico cíclico a un nivel de P_{\max} equivalente a la P_{f3} del TiN (PVD) + Universal, durante distintos periodos de ensayo: 10^3 , 10^4 , 10^5 , $2,5 \times 10^5$ y 10^6 ciclos.

En las figuras 6-7 y 6-8 se ilustra, con un diagrama y micrografías respectivamente, la evolución progresiva del daño en términos del número de ciclos, para una carga máxima aplicada de 800 N. Las micrografías de la figura 6-8 fueron extraídas de zonas confinadas a la periferia de la huella. En estas imágenes se exhiben las tres configuraciones sustrato-recubrimiento evaluados en este capítulo y se incorpora, a modo de referencia, la información ya documentada para la muestra TiN (PVD) + Universal (figura 6-7c) con la adición de un nuevo dato correspondiente al ensayo de $2,5 \times 10^5$ ciclos.

Según el sistema, se han identificado mecanismos de agrietamiento superficial y subsuperficial, daño de carácter cohesivo y desprendimiento de la capa en casos específicos. A continuación se presenta el análisis de cada uno de estos mecanismos y su relación con la microestructura, la composición química, el acabado superficial y las propiedades mecánicas del recubrimiento.

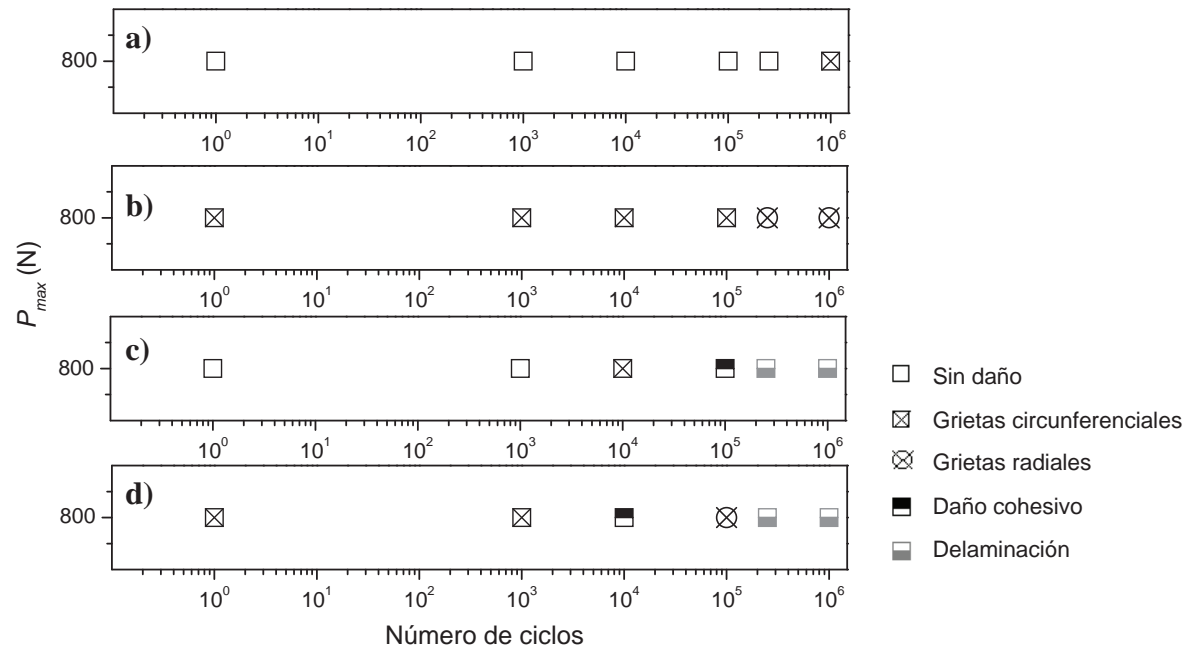
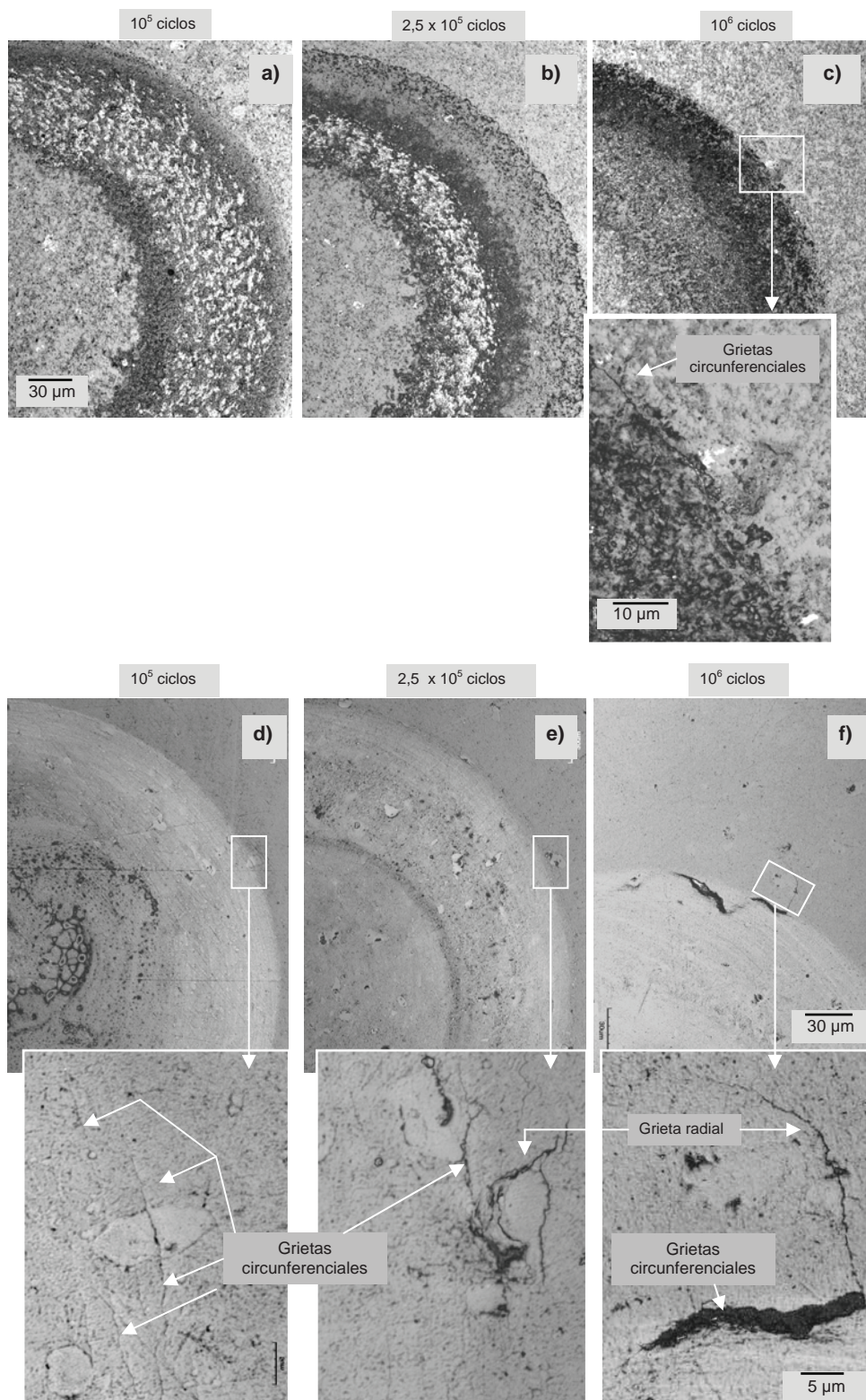


Figura 6 - 7 Diagrama de evolución de daño (para una carga máxima aplicada de 800 N) en función del número de ciclos en los sistemas: a) TiN (CVD) + Universal, b) W-C:H (PVD) + Universal, c) TiN (PVD) + Universal, y d) TiC (CVD) + Universal.



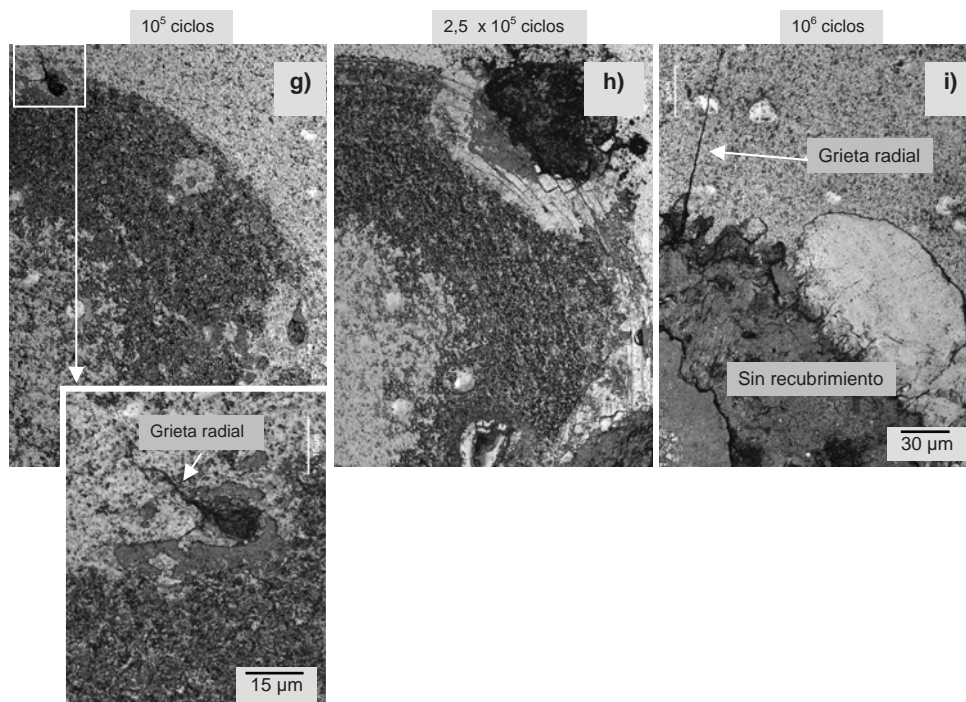


Figura 6 - 8 Micrografías de huellas inducidas bajo solicitaciones cíclicas correspondientes a una $P_{max} = 800$ N para un número incremental de ciclos sobre los sistemas: (a-c) TiN (CVD) + Universal, (d-f) W-C:H (PVD) + Universal, y (g-i) TiC (CVD) + Universal.

6.3.1 Mecanismo de generación de grietas circunferenciales y radiales, así como de daño cohesivo

Al comparar dos técnicas de deposición para una capa de TiN (figuras 6-7a y 6-7c), se observó que las grietas circunferenciales emergen a partir de 10^4 ciclos en la superficie de la capa depositada por PVD, mientras que su aparición se retrasa significativamente al depositarla mediante la técnica de CVD. Las diferencias se acentúan aún más a mayor número de ciclos, observándose que tras aplicar 10^6 la capa depositada por CVD permanece adherida a la superficie del sustrato, siendo el agrietamiento circunferencial el máximo daño observado en este sistema (figura 6-8c).

El micromecanismo de agrietamiento presente en el nitruro de titanio presenta una tendencia clara bajo solicitaciones de contacto, tanto monotónico como cíclico e incluso con una componente tangencial (*scratch test* expuesto en el Capítulo III). Dicha tendencia consiste en que el TiN depositado físicamente a partir de fase vapor por arco catódico tiende a agrietarse con mayor facilidad cuando se compara con su homólogo depositado por CVD. La presencia de microgotas en el primero parece ser un fenómeno crítico que favorece la nucleación de fisuras.

Analizando el escenario de daño inducido en sección transversal, mediante la inspección por la técnica de FIB, se puede observar un gran número de grietas que tienden a propagarse por el borde de grano del TiN depositado por CVD (figura 6-9). Tal como se describió en el Capítulo III, no existe una clara orientación preferencial en el crecimiento columnar de dicha capa, lo cual promueve un ligero cambio en la trayectoria de la propagación de grietas que se originan en la superficie. Por lo tanto, las fisuras intergranulares no logran incidir de forma efectiva en el la intercara sustrato-recubrimiento, e incluso en algunos casos no llegan hasta ella (detalle A de la figura 6-9).

A diferencia de lo observado para los sistemas con recubrimiento de TiN, en el sistema W-C:H + Universal las grietas circunferenciales son visibles desde el nivel de carga monotónica, es decir 800 N, y conforme se incrementó el número de ciclos la cantidad de grietas también aumentó (figura 6-8d). Sin embargo, lo destacable del comportamiento a fatiga por contacto esférico de este sistema fue la emergencia de grietas radiales (figura 6-8e-f), que al igual que las descritas previamente bajo carga monotónica (figura 6-6a), se ubican fuera de la zona de contacto y en la vecindad de la huella. Éste fue el mecanismo de daño final observado en el sistema W-C:H + Universal. Las grietas radiales surgen a partir de $2,5 \times 10^5$ ciclos (figuras 6-8d-f), y por debajo de este nivel de ciclos las grietas son de morfología circunferencial. Al parecer, la ausencia de defectos tales como las microgotas, favorece la cohesión entre el recubrimiento y el sustrato aún con la presencia de grietas radiales (6-8f). En contraparte, las grietas radiales en el sistema TiC (CVD) + Universal emergen a partir de 10^5 ciclos (figura 6-8g) y dicha aparición coincide con la presencia de microgotas.

La presencia de grietas radiales sobre sistemas recubiertos ha sido reportada previamente por Wang et al. [12], las cuales aparecen tras indentar monotónicamente la superficie de un DLC depositado sobre un sustrato de acero con límite elástico de 1,75 GPa. Estos autores proponen que las grietas radiales son un fenómeno indicativo de la presencia de elevadas tensiones circunferenciales, las cuales son atribuidas a recubrimientos cuyo coeficiente de fricción estática es menor a 0,3. Sin embargo, en ese mismo estudio el recubrimiento DLC que presentó dicho agrietamiento fue uno cuyo coeficiente de fricción era mayor a 0,3. Por la inconsistencia de estos resultados, se descartó la posible cuantificación de la muestra aquí investigada dentro del modelo propuesto por dichos autores.

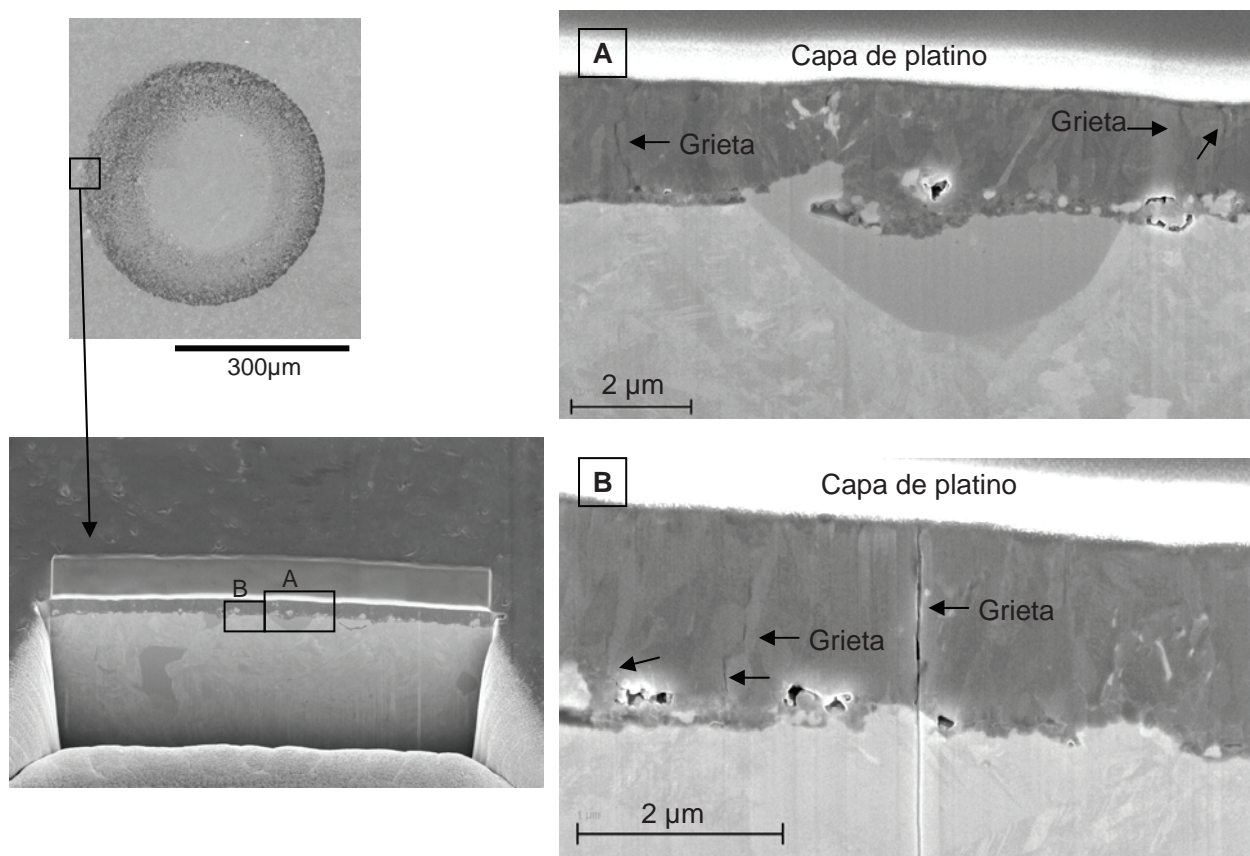


Figura 6 - 9 Sección transversal de grietas circunferenciales ubicadas en la periferia de la huella del sistema TiN (CVD) + Universal. Condiciones evaluadas a $P_{max} = 800$ N durante 10^6 ciclos.

Al analizar las grietas radiales en sección transversal mediante FIB, se observó que coinciden con fisuras que se propagan hasta el sustrato tanto en el recubrimiento W-C:H como en el TiC (CVD) (figuras 6-10 y 6-11, respectivamente). Asimismo, la estructura laminar de las capas gradientes de carbono del recubrimiento W-C:H parece no tener una influencia significativa en el trayecto de las grietas originadas en la superficie. Por el contrario, las grietas tienden a seguir el borde de las columnas finas. Adicionalmente, existen microgrietas que se originan desde la intercara y coinciden con la presencia de un carburo primario fisurado. Estas grietas tienden a unirse con las iniciadas en la superficie, para cargas más elevadas o mayor número de ciclos, dando lugar a un mecanismo que podría desencadenar el desprendimiento final de la capa.

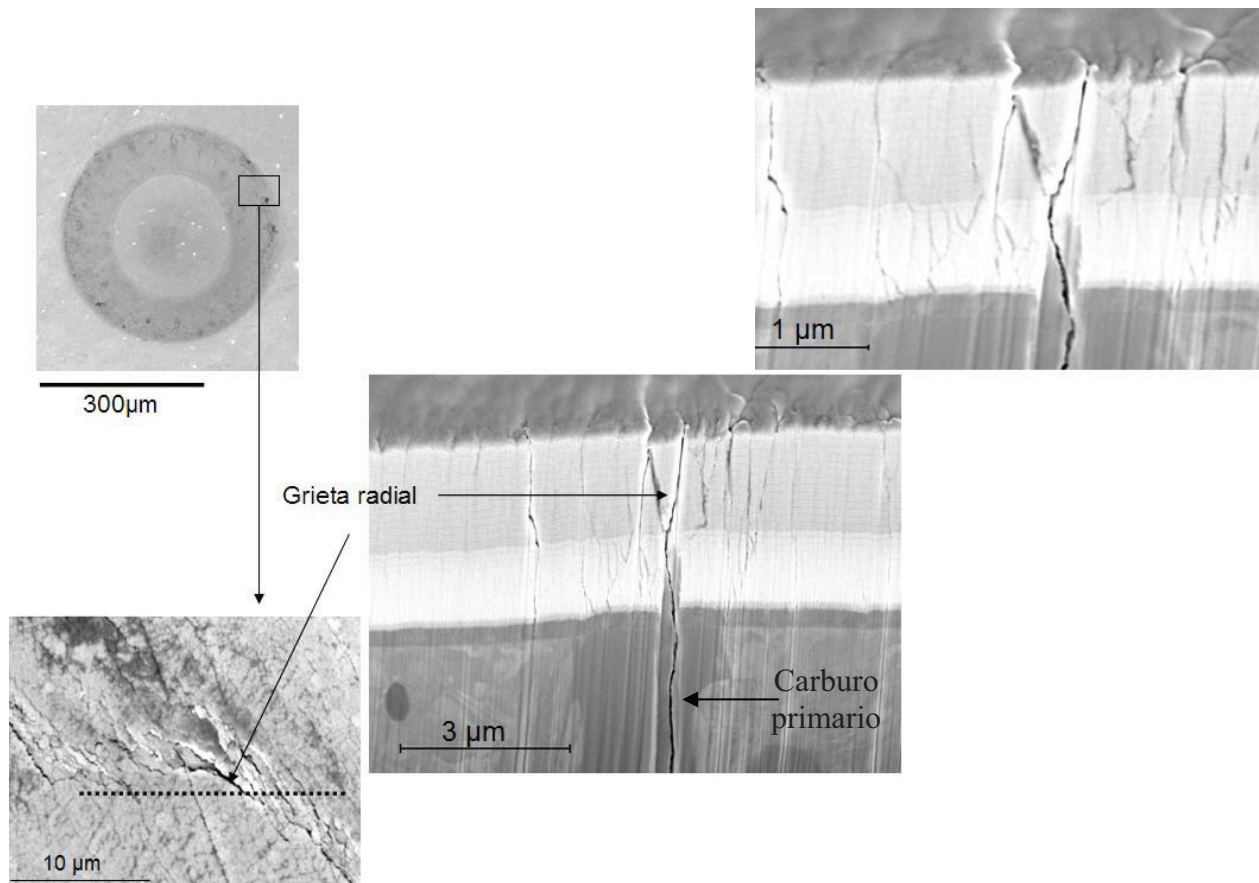


Figura 6 - 10 Sección transversal de grietas circunferenciales ubicadas en la periferia de la huella del sistema W-C:H + Universal. Condiciones evaluadas a $P_{max} = 800$ N durante 10^6 ciclos.

Abudaia et al. [9] han observado que tras la aplicación de cargas cíclicas mediante indentación esférica se producen tanto grietas radiales como circunferenciales en la superficie de aceros martensíticos. Su investigación, sustentada mediante elementos finitos, confirma que los esfuerzos radiales y circunferenciales en la periferia de la huella tienden a cambiar de sollicitaciones de tensión a compresión conforme crece la zona plástica inducida por la indentación esférica. Esto implica que los esfuerzos radiales a tracción alcanzan un valor máximo que posteriormente disminuye conforme se incrementa la carga. Por su parte, los esfuerzos circunferenciales presentan un comportamiento inverso. Bajo sollicitaciones cíclicas este cambio se produce durante la descarga.

En las figuras 5-14, 5-28 y 5-29 del Capítulo V se observaron fisuras radiales en la superficie de los aceros desnudos Universal y 1.2379, tanto por la aplicación de cargas monotónicas como cíclicas. Este fenómeno es una clara evidencia de la presencia de esfuerzos circunferenciales en la periferia de la huella. A diferencia de los aceros martensíticos [8,9], las fisuras radiales en los aceros de herramienta para trabajo en frío nucleon en los carburos primarios para cargas críticas

monotónicas ($P_{c1-Sustrato}$) muy elevadas (2000 y 4000 N para los aceros 1.2379 y Universal, respectivamente), o bien, para un elevado número de ciclos aplicando tan sólo una fracción de $P_{c1-Sustrato}$ para la emergencia de grietas radiales (el 25 y 23% de $P_{c1-Sustrato}$ para los aceros 1,2379 y Universal, respectivamente). Las fisuras se propagan hacia la matriz martensítica del acero únicamente tras ciclos prolongados de carga y descarga.

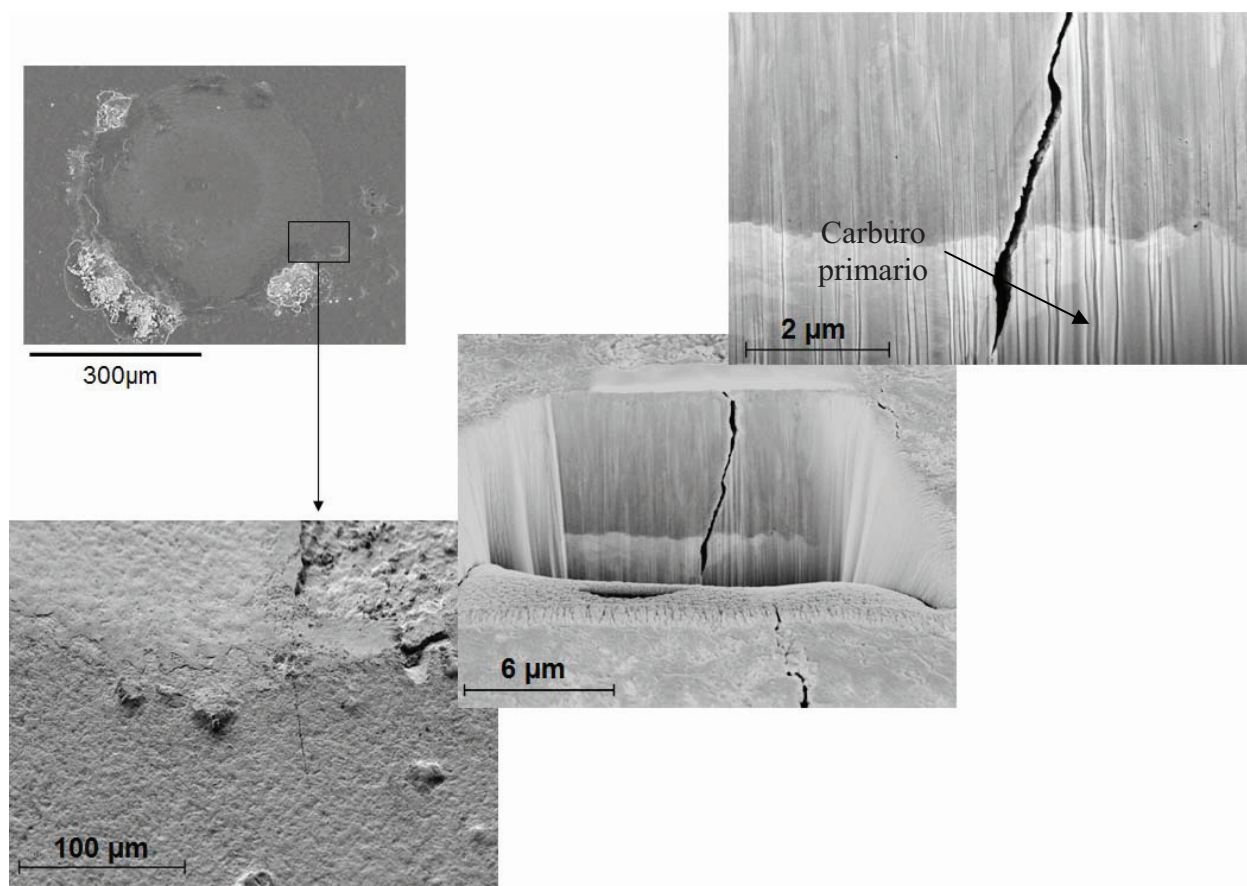


Figura 6 - 11 Sección transversal de grietas circunferenciales ubicadas en la periferia de la huella del sistema TiC (CVD) + Universal. Condiciones evaluadas a $P_{max} = 800$ N durante $2,5 \times 10^5$ ciclos.

Finalmente, el daño cohesivo sólo se observó en la capa de TiC (CVD), y de igual forma que el recubrimiento de TiN (PVD) descrito en el apartado 5.5.2, el mecanismo se origina a partir del colapso de las microgotas existentes tras ser indentadas (figura 6-12). Dicho razonamiento se sustenta en el hecho que los recubrimientos TiN (CVD) y W-C:H, cuya superficie está libre de microgotas, no exhiben este tipo de daño.

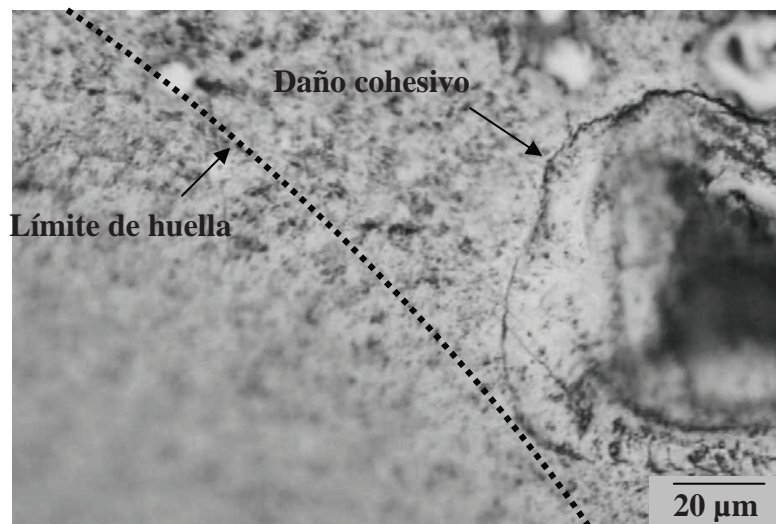


Figura 6 - 12 Mecanismo de daño cohesivo en la superficie del recubrimiento TiC (CVD) tras aplicar una carga de 800 N durante 10^4 ciclos.

6.3.2 Mecanismo de desprendimiento de capa (delaminación)

Según las observaciones realizadas, la ausencia de delaminación en el sistema TiN (CVD) + Universal respecto al sistema depositado por PVD, podría atribuirse principalmente a diversos factores: el acabado superficial del recubrimiento (libre de microgotas), la no incidencia de grietas en la intercara, y en mayor medida a la zona intermedia de difusión química propia de las deposiciones realizadas por CVD que favorece altamente la adherencia entre la capa y el sustrato. Prueba de este último fenómeno es la caída gradual desde la superficie hacia la intercara de los elementos Ti y N que exhibe la capa fina depositada por CVD. Ello es evidente en el perfil de composición en profundidad del nitrato de titanio depositado químicamente a partir de fase vapor (figura 3-31 del Capítulo III). En este contexto, aunque la capa de anclaje de Ti favorece la adherencia del TiN (PVD) al sustrato (figura 6-13a), la reacción química que se lleva a cabo en la superficie a recubrir, producto del proceso CVD, reduce significativamente el cambio abrupto de la capa al sustrato en términos de composición y microestructura (figura 6-13b).

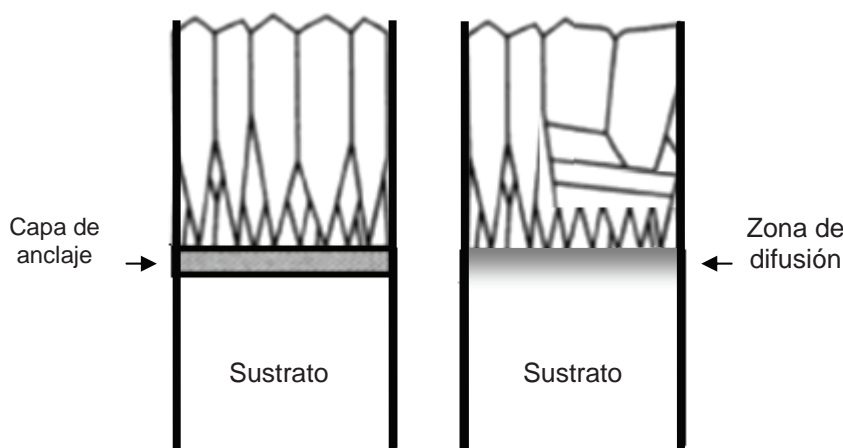


Figura 6 - 13 Esquemas correspondientes a las configuraciones: a) TiN (PVD) + Universal y b) TiN (CVD) + Universal.

Adicionalmente, el mecanismo de difusión influye en la morfología de la intercara sustrato-recubrimiento [13]. La rugosidad típica viene dada en un rango de 100 y 600 nm, correspondientes a los parámetros R_a y R_{rms} respectivamente. En este sentido, la figura 6-14 exhibe un perfil de la intercara donde los picos y valles se encuentran dentro de dicho rango (con un promedio aritmético cercano a los 200 nm). Desde el punto de vista físico, esta morfología también podría favorecer el anclaje de la capa al sustrato al ser una intercara topográficamente irregular, en el orden de centésimas de nanómetros. Diversos autores han demostrado que la morfología tortuosa en la intercara, bajo parámetros específicos, puede reducir el efecto de los esfuerzos residuales en dicha zona [11,13-15]. De acuerdo a lo publicado por Wiklund et al. [14] el nivel de esfuerzos residuales en la intercara es mínimo cuando la rugosidad de la intercara posee ondulaciones cuyos radios son dos veces menores que el espesor de la capa. En presencia de defectos de mayor dimensión, éstos generan esfuerzos localizados que bajo sollicitaciones cíclicas puede favorecer la propagación de grietas por una intercara plana y metálica generando mecanismos de *buckling* [16]. Este último fenómeno se observó en los recubrimientos de TiN (PVD), donde los fallos se originaron a partir de fisuras en los carburos primarios en conexión con las iniciadas a partir de las microgotas, lo cual llevó al desprendimiento final de la capa. La micro-irregularidad de la intercara en un recubrimiento depositado por PVD puede verse afectada debido al proceso previo de limpieza iónica en plasma de argón. El material perdido durante un proceso de remoción de material por sputtering está dentro de un rango de 100 a 300 nm [13].

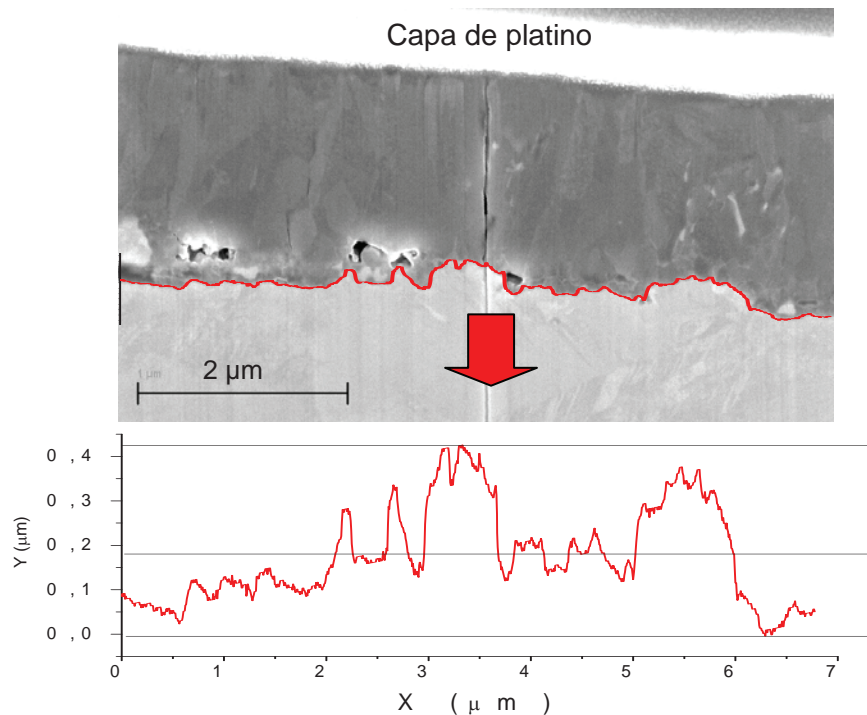


Figura 6 - 14 Contorno del perfil de la intercara sustrato-recubrimiento del sistema TiN (CVD) + Universal.

Pese a que el recubrimiento de TiC (CVD) obtuvo la adherencia más baja de los tres sistemas en el ensayo de rayado (tabla 3-1), la delaminación bajo la aplicación de la carga de referencia no se observó hasta aplicar $2,5 \times 10^5$ ciclos, es decir, el mismo periodo de ensayo para el cual se evidenció este mecanismo de daño en el sistema TiN (PVD) + Universal. Sin embargo, es importante mencionar que se evidenció una clara diferencia entre el mecanismo de daño adhesivo final (a un millón de ciclos) para estos dos sistemas, tal como se aprecia en la figura 6-15. Para el acero recubierto con nitruro de titanio (PVD) la superficie delaminada es pequeña y localizada, concentrándose en la periferia de la huella (6-15a). En contraparte, la huella del sistema TiC (CVD) + Universal se caracteriza por una zona central casi intacta rodeada por una zona semi-anular de topografía estriada y tonalidad oscura (figura 6-15b). Esta descripción se ajusta al perfil característico de desgaste por *fretting* [17]. Al analizar los perfiles en sección transversal de ambas huellas (figura 6-15c), se puede apreciar que la indentación del sistema TiN (PVD) + Universal (contorno naranja) aún conserva la curvatura asociada al indentador esférico, mientras que el sistema TiC (PVD) + Universal se ajusta más al contorno de un mecanismo de desgaste originado por *fretting* radial [18].

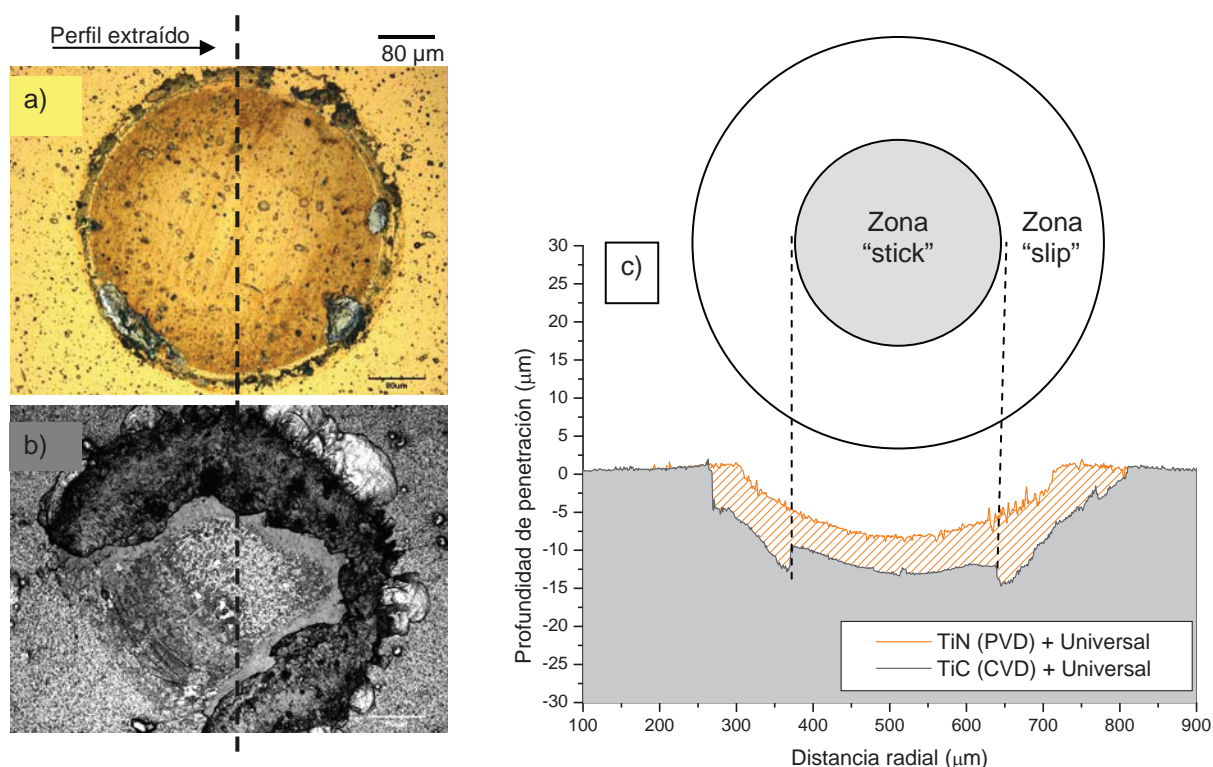


Figura 6 - 15 Huellas residuales (izquierda) correspondientes a una $P_{max} = 800$ N aplicada durante 10^6 ciclos en la superficie de los sistemas: a) TiN (PVD) + Universal y b) TiC (CVD) + Universal. c) Perfiles en sección transversal de dichos sistemas (derecha) y un esquema representando las zonas “stick” y “slip” de la huella del TiC (CVD).

El término de “*fretting*” se refiere a un escenario donde dos superficies entran en contacto mecánico y están sometidas a movimientos relativos oscilatorios de alta frecuencia y con desplazamientos de baja amplitud. Este último valor se estipula debe estar en un rango de desplazamientos relativos menores a 130 μm y provenientes de deformaciones elásticas y/o plásticas en las regiones de contacto [19].

La configuración del ensayo de indentación esférica diseñado en esta tesis no contempla el control de los parámetros de desplazamiento relativo y fuerza tangencial como variables experimentales, tal como se estipulan para ensayos de desgaste por fretting (por ejemplo desplazamientos paralelos a la superficie o por torsión del indentador [17,19]). Sin embargo, se ha detectado la presencia de desplazamientos relativos entre el indentador y la superficie del sistema, los cuales se constatan con la presencia de un anillo de óxido dentro de las huellas residuales de los sistemas TiN (CVD) y TiC (CVD) depositados sobre el acero Universal (figuras 6-16 y 6-17) y que es un fenómeno previo al mecanismo de desgaste abrasivo generado por *fretting* [20,21]. En el caso específico de los recubrimientos de TiN depositados por PVD en

diferentes sustratos, el anillo es también visible, incluso a niveles de carga y ciclos muy bajos (ver figuras de A2-1 a A2-3 del Anexo 2).

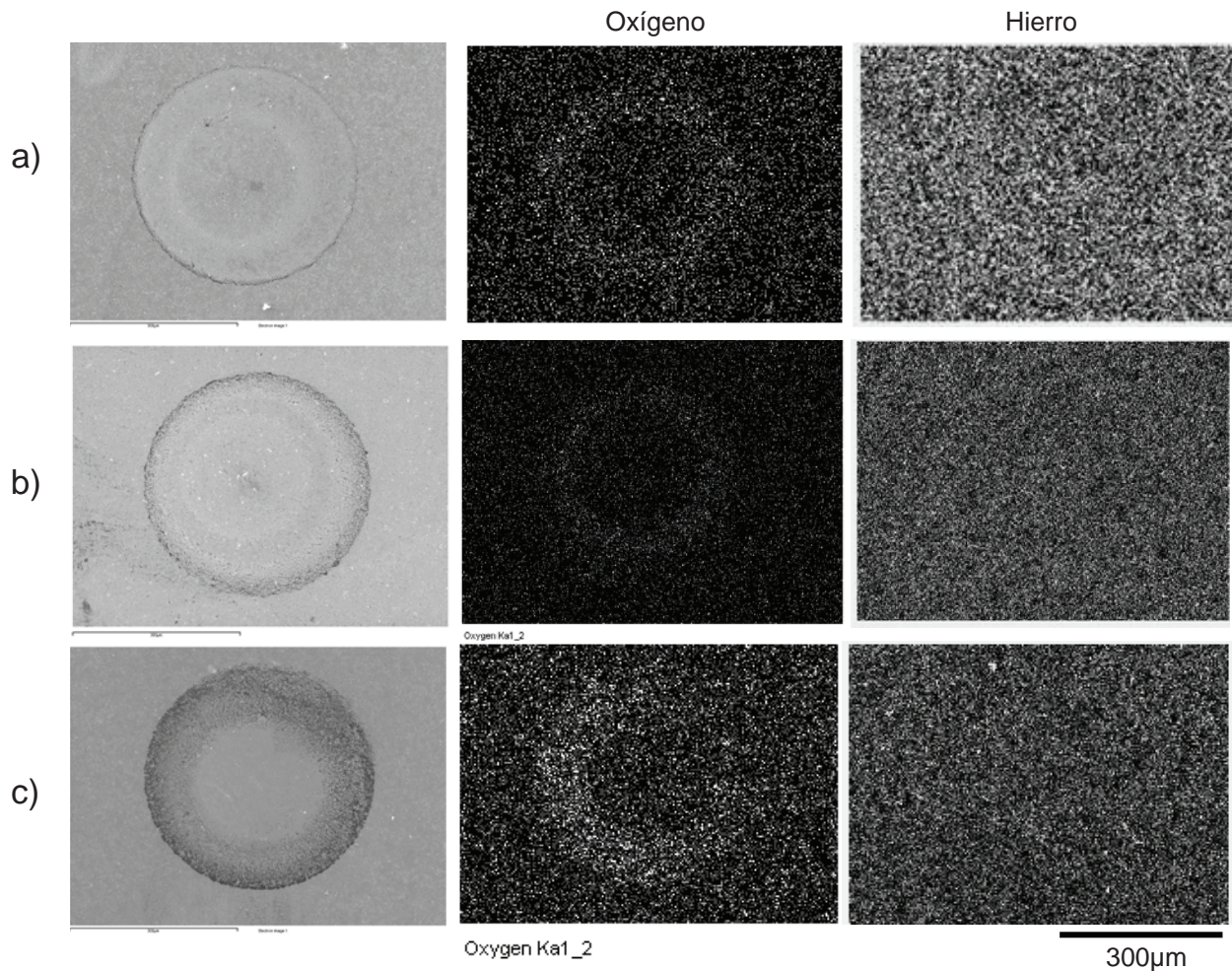


Figura 6 - 16 Mapas de elementos adquiridos por SEM de las huellas residuales correspondientes a una carga de 800 N aplicada durante: a) 10^5 , b) $2,5 \times 10^5$ y c) 10^6 ciclos, para el sistema TiN (CVD) + Universal.

Debido a que la relación entre la carga máxima y la mínima es de 0,1, el indentador siempre está en contacto con la superficie del sistema, anulando el movimiento relativo justo en el centro de la huella. Esta región se conoce como *stick* [21] y se esquematiza en la figura 6-15c. En contraparte, rodeando a la zona de *stick* se evidencia una región anular conocida como *slip*, donde se generan desplazamientos de baja amplitud. En este estudio, el *slip* se origina por la deformación plástica dentro de la zona de contacto y que está directamente vinculada a que los ensayos cíclicos se realizan por encima del límite elástico del sistema recubierto, generando desplazamientos de entre 5 y 16 μm (valores extraídos de las medidas de profundidad realizadas en las huellas residuales).

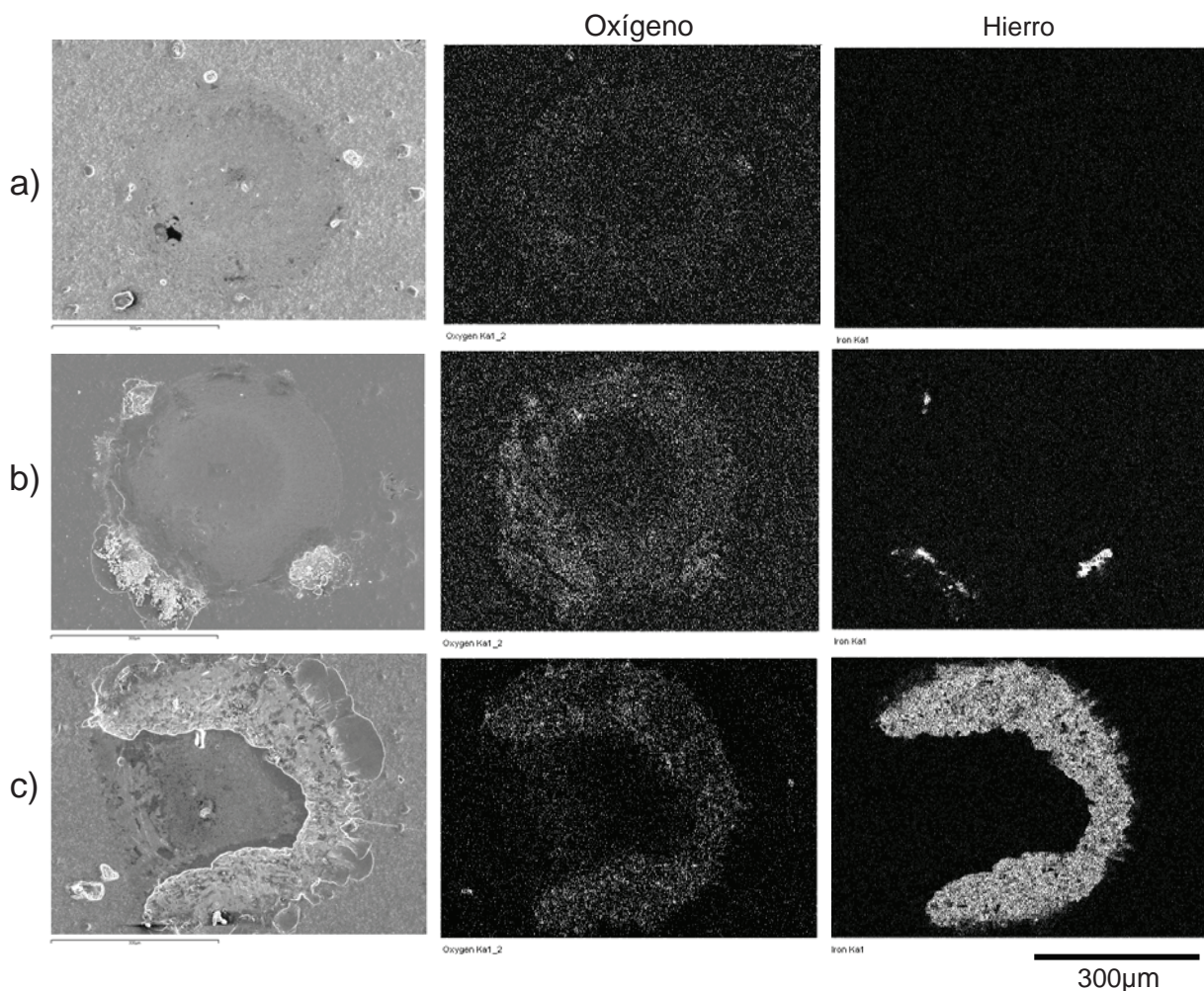


Figura 6 - 17 Mapas de elementos adquiridos por SEM de las huellas residuales correspondientes a una carga de 800 N aplicada durante: a) 10^5 , b) $2,5 \times 10^5$ y c) 10^6 ciclos, para el sistema TiC (CVD) + Universal.

Aún cuando los sistemas de TiN (PVD) depositados sobre los aceros HWS, Universal y 1.2379 presentan desplazamientos relativos desde niveles de carga y ciclos muy bajos, para el mismo nivel de carga máxima y con el mismo número de ciclos (ver figura 5-11 del Capítulo V) la delaminación es un mecanismo ausente en el sistema TiN (PVD) + HWS y que sólo ocurre a niveles de carga más elevados en el sistema TiN (PVD) + Universal. Por esta razón, se descarta el desgaste abrasivo como el mecanismo que promueve la delaminación de la capa. Algo semejante ocurre con el sistema TiN (CVD) + Universal, donde pese a la observación de un anillo de óxido, los perfiles de las huellas residuales expuestas en la figura 6-15 difieren.

Adicionalmente, se conoce que la implementación de técnicas de CVD, las cuales utilizan el TiCl_4 como precursor principal, favorecen las propiedades tribológicas de la capa de TiN debido a que el Cl tiende a migrar hacia la superficie. Este fenómeno se observó en ensayos de desgaste

con una configuración bola sobre plano, donde el Cl segregado en los bordes de grano se libera hacia la superficie sometida a contacto [22].

El único sistema donde el anillo visible por microscopía óptica y electrónica de barrido no coincidía con la presencia de óxidos fue el W-C:H + Universal (figura 6-18). Esto es previsible, considerando que las sollicitaciones de desplazamiento relativo pueden conllevar la presencia de esfuerzos de cizalla, donde el carbono tiende a convertirse en grafito disminuyendo el coeficiente de fricción entre las superficies (grafitización superficial), y que en la literatura se explica mediante dos mecanismos. El primero está asociado al esfuerzo cortante producto de la fricción en la zona de contacto, el cual aumenta localmente la temperatura (*flash temperature*) [23]. El segundo está vinculado a la tendencia de las moléculas de agua a intercalarse entre las láminas de grafito, facilitando así el deslizamiento entre ellas [24].

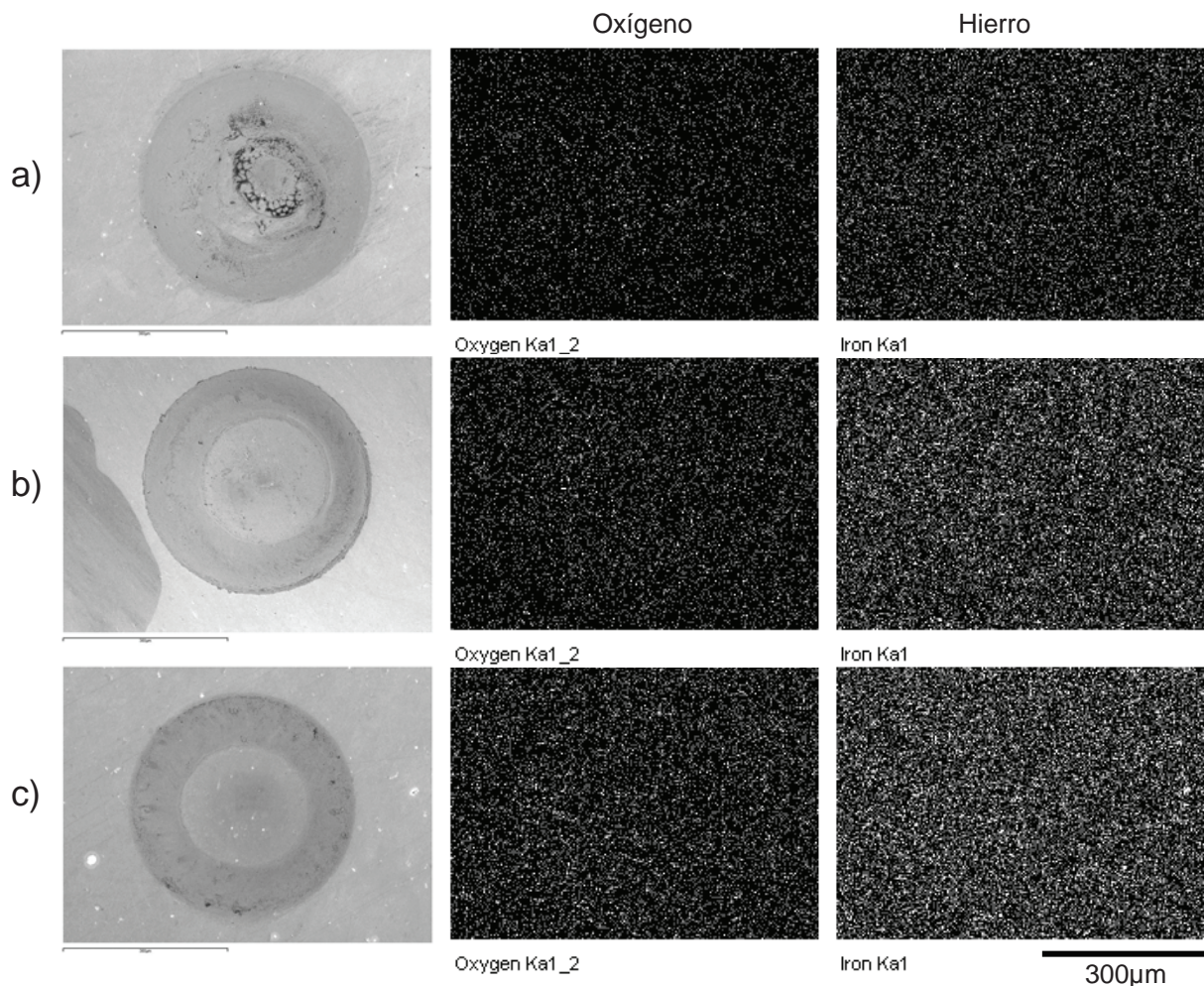


Figura 6 - 18 Mapas de elementos adquiridos por SEM de las huellas residuales correspondientes a una carga de 800 N aplicada durante: a) 10^5 , b) $2,5 \times 10^5$ y c) 10^6 ciclos, para el sistema W-C:H (PVD) + Universal.

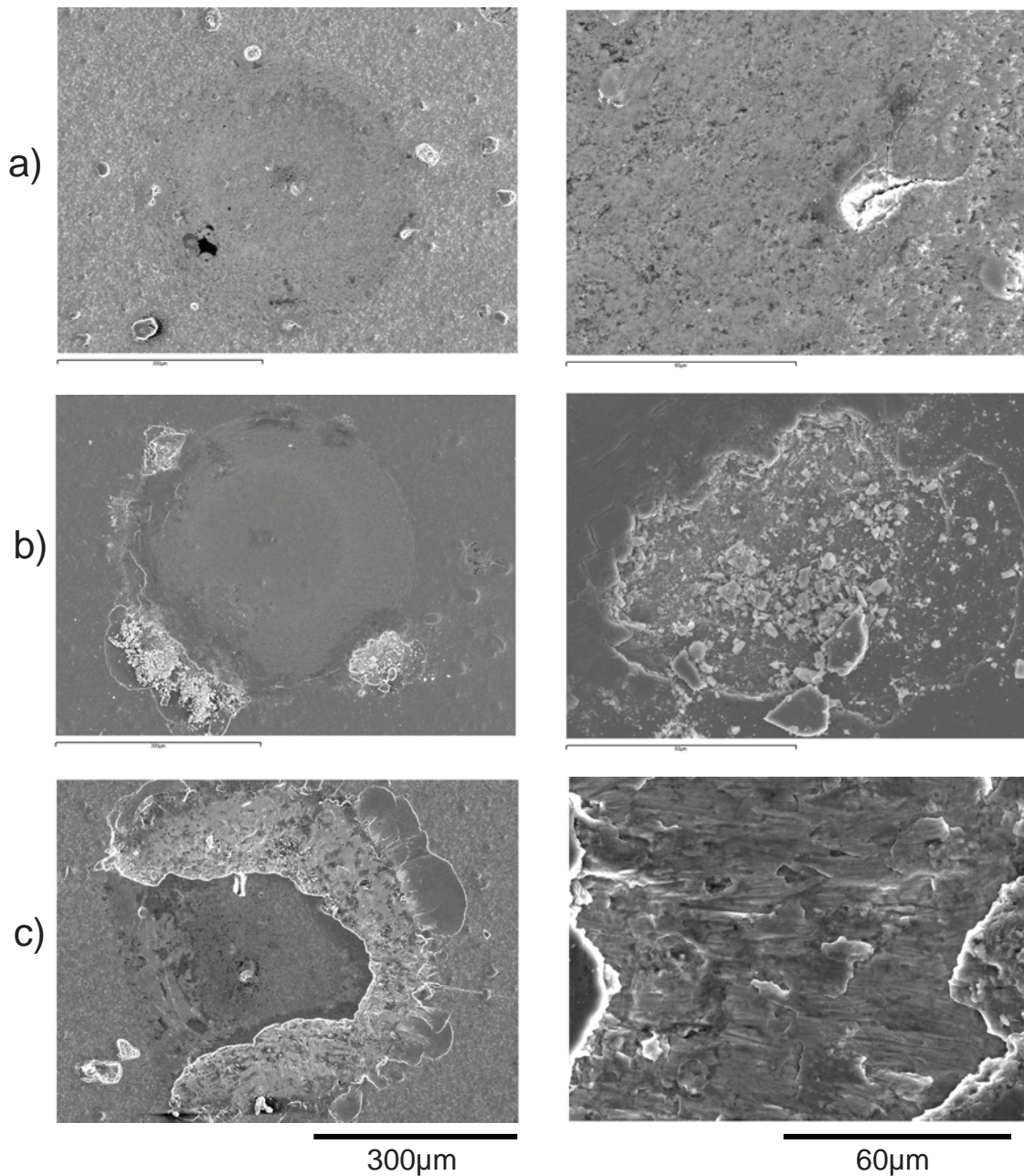


Figura 6 - 19 Mecanismo gradual de abrasión del sistema TiC (CVD) + Universal. Huellas residuales correspondientes a una carga de 800 N aplicada durante: a) 10^5 , b) $2,5 \times 10^5$ y c) 10^6 ciclos.

La rugosidad de la capa TiC depositada por CVD, en términos de la proporción de área que ocupan las microgotas en una superficie establecida (tabla 3-14) favorece el mecanismo de fretting. Dichas microgotas al estar débilmente adheridas al sustrato se sueltan con mayor facilidad que aquellos defectos originados por arco eléctrico (PVD). En este sentido, a partir de $2,5 \times 10^5$ ciclos se desprenden un gran número de partículas (figura 6-19b) que pueden actuar como un tercer cuerpo dentro de la zona de desplazamiento (figura 6-19c). La dirección radial de

la superficie sometida a abrasión, y que se exhibe en la figura 6-19c, es otra característica típica del mecanismo de desgaste *fretting* [20]. Adicionalmente, la presencia de grietas radiales (figura 6-19a) que penetran hasta el sustrato (figura 6-11) genera el desprendimiento adicional de partículas de acero que pueden entonces llegar a adherirse al indentador, tal como se observa en el análisis químico de la esfera utilizada como indentador en ensayos de larga duración (figura 6-20).

De acuerdo con las ideas expresadas, es evidente que los mecanismos que conllevan la delaminación en los sistemas con recubrimientos TiC (CVD) y TiN (PVD) son diferentes. Ambos coinciden en que los defectos asociados a la presencia de microgotas favorece el desprendimiento de la capa. Sin embargo, en el primer caso éstas actúan como un tercer cuerpo que conlleva a un fenómeno claro de desgaste, mientras que en el segundo dichas gotas actúan como enlaces con las grietas provenientes de la intercara y que tienen su origen en la fisuración de los carburos primarios.

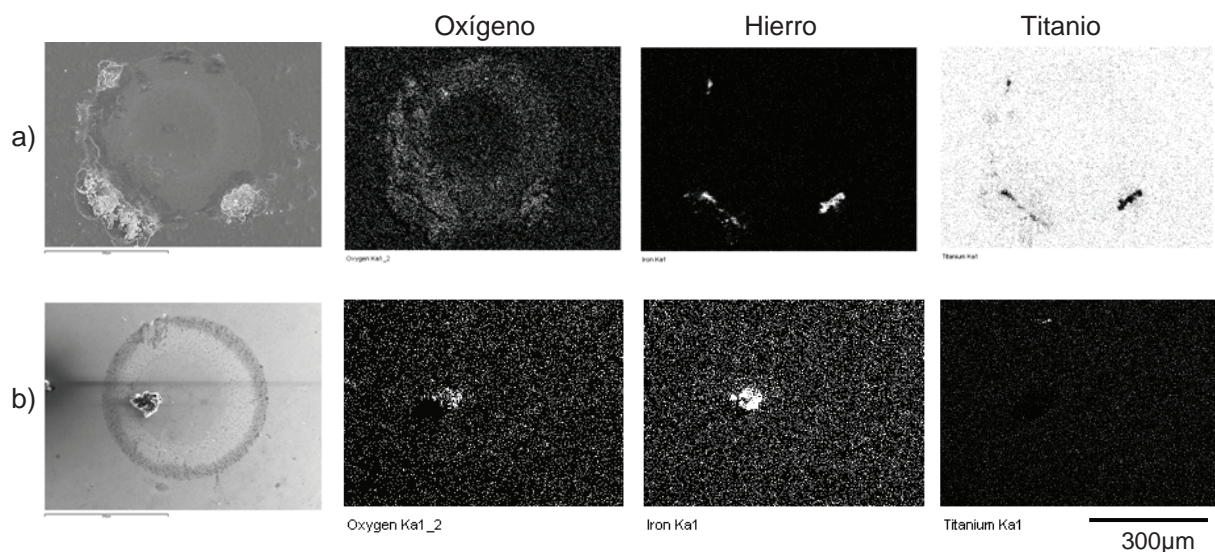


Figura 6 - 20 Mapas de elementos adquiridos por SEM de: a) la huella residual del sistema TiC (CVD) + Universal y b) de la esfera de WC-Co utilizada como indentador. Imágenes correspondientes a una $P_{max} = 800$ N aplicada durante $2,5 \times 10^5$ ciclos.

6.4 CONCLUSIONES

El objetivo del presente capítulo consistió en evaluar la respuesta al contacto por indentación esférica de sistemas sustrato-recubrimiento cuyas capas poseen diferencias a nivel de composición química, microestructura y rugosidad. Para ello se utilizaron distintas calidades de capas finas de alta dureza y manteniendo constante la variable sustrato mediante el empleo del acero Universal en todos los casos. Como resultado se observaron diferencias en los micromecanismos de daño para una carga constante y un incremento gradual del número de ciclos aplicados, tal como se describe a continuación:

1. El micromecanismo de agrietamiento presente en el nitruro de titanio exhibe una tendencia clara bajo solicitaciones de contacto monotónico y cíclico. Ella consiste en que el TiN depositado físicamente a partir de fase vapor por arco catódico tiende a agrietarse con mayor facilidad cuando se compara con su homólogo depositado por CVD. La presencia de microgotas en el primero parece ser un fenómeno crítico que favorece la nucleación de fisuras.
2. El mecanismo de daño final observado en el sistema W-C:H + Universal fue la emergencia de grietas radiales, que al igual que las descritas previamente bajo carga monotónica, se ubican fuera de la zona de contacto y en la vecindad de la huella. Dicho mecanismo coincide con la fisuración de carburos primarios en la intecara sustrato-recubrimiento.
3. La ausencia de microgotas o defectos en la superficie del TiN (CVD) y el W-C:H (PVD) evitaron el surgimiento del daño cohesivo, contrario a lo que ocurrió en los recubrimientos de TiN (PVD) y TiC (CVD) donde el colapso de dichos defectos tras ser indentados sucesivamente, se especula sea el mecanismo que controla el tipo de daño.
4. La ausencia de delaminación en el sistema TiN (CVD) + Universal respecto al sistema depositado por PVD podría atribuirse principalmente a tres factores: el acabado superficial del recubrimiento (libre de microgotas), la no incidencia de grietas en la intercara, y en mayor medida a la zona intermedia de difusión química propia de las deposiciones realizadas por CVD que favorece altamente la adherencia entre la capa y el sustrato.

5. Existen diferencias en los mecanismos que conllevan la delaminación en los sistemas con recubrimientos TiC (CVD) y TiN (PVD). Ambos coinciden en que los defectos asociados a la presencia de microgotas favorece el desprendimiento de la capa. Sin embargo, en el primer caso éstas actúan como un tercer cuerpo que conlleva a un fenómeno claro de desgaste, mientras que en el segundo dichas gotas actúan como enlaces con las grietas provenientes de la intercara y que tienen su origen en la fisuración de los carburos primarios.

6.5 REFERENCIAS

1. SCHATT W., WIETERS K-P. *Powder Metallurgy: processing and materials*. European Powder Metallurgy Association (EPMA). Liveseys Ltd, Shrewsbury, UK (1997).
2. KNOTEK O., BOSSERHOFF B., SCHREY A., LEYENDECKER T., LEMMER O., ESSER S. *A new technique for testing the impact load of thin films: the coating impact test*. Surface and Coatings Technology 54-55 (1992) 102-107.
3. BANTLE R., MATTHEWS A. *Investigation into the impact wear behaviour of ceramic coatings*. Surface and Coatings Technology 74-75 (1995) 857-868.
4. JAYARAM V., BHOWMICK S., XIE Z.H., MATH S., HOFFMAN M., BISWAS S.K. *Contact deformation of TiN coatings on metallic substrates*. Materials Science and Engineering A 423 (2006) 8-13.
5. HOLMBERG K., RONKAINEN H., LAUKKANEN A., WALLIN K., HOGMARK S., JACOBSON S., WIKLUND U., SOUZA R., STAHL P. *Residual stresses in TiN, DLC and MoS₂ coated surface with regard to their tribological fracture behaviour*. Wear 267 (2009) 2142-2156.
6. HAINSWORTH S., UHURE N. *Diamond like carbon coatings for tribology: production techniques, characterisation methods and applications*. International Materials Reviews 52 (2007) 153 – 174.
7. CORBELLA C., ONCINS G, GOMEZ M.A., POLO M.C., PASCUAL E., GARCIA-CESPEDES J., ANDUJAR J.L., BERTRAN E. *Structure of diamond-like carbon films containing transition deposited by reactive magnetron sputtering*. Diamond and Related Materials 14 (2005) 1103-1107.
8. STUDMAN C.J., FIELD J.E. *The indentation of hard metals: the role of residual stresses*. Journal of Materials Science 12 (1977) 215-218.

9. ABUDAIA F.B., EVANS J.T., SHAW B.A. *Spherical indentation fatigue cracking*. Materials Science and Engineering A 391 (2005) 181-187.
10. ABDUL-BAQUI A., VAN DER GIESSEN E. *Numerical analysis of indentation-induced cracking of brittle coatings on ductile substrates*. International Journal of Solids and Structures 39 (2002) 1427-1442.
11. STRAWBRIDGE A., EVANS H. E. *Mechanical failure of thin brittle coatings*. Engineering Failure Analysis 2 (1995) 85-103.
12. WANG J. S., SUGIMURA Y., EVANS A.G., TREDWAY W.K. *The mechanical performance of DLC films on steel substrates*. Thin Solid Films 325 (1998) 163-174.
13. PERRY A. *The surface topography of titanium nitride made by chemical vapour deposition*. Surface and Coatings Technology 132 (2000) 21-25.
14. WIKLUND U., GUNNARS J., HOGMARK S. *Influence of residual stresses on fracture and delamination of thin hard coatings*. Wear 232 (1999) 262-269.
15. CASAS B. , LOUSA A., CALDERON J., ANGLADA M., ESTEVE J., LLANES L. *Mechanical strength improvement of electrical discharge machined cemented carbides through PVD (TiN, TiAlN) coatings*. Thin Solid Films 447 (2004) 258-263.
16. WANG J. S., EVANS A. G. *Effects of strain cycling on buckling, cracking and spalling of a thermally grown alumina on a nickel-based bond coat*. Acta Materialia 47 (1999) 699-710.
17. KENNEDY P.J., CONTE A. A, WHITENTON E.P., IVES L.K., PETERSON M.B. *Surface damage and mechanics of fretting wear in ceramics*. Ceramics, friction and wear of ceramics. Marcel Dekker, New York, USA (1994) 79-98.
18. ZHU M.H., ZHOU Z.R., KAPSA P., VINCENT L. *Radial fatigue damage of surface coating*. Wear 250 (2001) 650-657.

19. ODFALK M., VINGSBO O. *Influence of normal force and frequency in fretting*. Tribology Transactions 33 (1990) 604-610.
20. HURRICKS P.I. *The mechanism of fretting*. Wear 15 (1970) 389-409.
21. VINGSBO O. *Fretting and contact fatigue studied with the aid of fretting maps*. Standardization of fretting fatigue test methods and equipment. ASTM STO 1159. M. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA (1992) 49-59.
22. MAYRHOFFER P.H., MITTERER C., HULTMAN L., CLEMENS H. *Microstructural design of hard coatings*. Progress in Materials Science 51 (2006) 1032-1114.
23. LIU Y., ERDEMIR A. MELETIS E.I. *An investigation of the relationship between graphitization and frictional behavior of DLC coatings*. Surface and Coatings Technology 86 (1996) 564-568.
24. ERDEMIR A. *The role of hydrogen in tribological properties of diamond-like carbon films*. Surface and Coatings Technology 146 (2001) 292-297.

CAPÍTULO VII

Conclusiones generales y propuestas futuras.

7.1 CONCLUSIONES GENERALES

El objetivo de esta tesis doctoral consistió en realizar un estudio sistemático de la respuesta a la fatiga por contacto esférico en sistemas integrados por capas finas cerámicas depositadas, a partir de fase vapor, sobre aceros de herramienta para trabajo en frío con distintas calidades microestructurales. Específicamente, las opciones elegidas para la variable “sustrato” fueron tres calidades de aceros herramienta para trabajo en frío, cuyas nomenclaturas comerciales son DIN 1.2379, Universal y HWS. Para el estudio de la variable “recubrimiento” se eligieron capas finas de alta dureza de nitruro de titanio (TiN) y carburo de titanio (TiC), así como un recubrimiento de bajo coeficiente de fricción de metal - carbono hidrogenado, tipo W-C:H. A continuación se describen las conclusiones generales que se extraen de este trabajo:

1. Los sistemas sustrato-recubrimiento evaluados en este estudio son susceptibles a la degradación por la aplicación de cargas de contacto de naturaleza cíclica. En este contexto, el efecto de la fatiga por contacto se presenta en términos de la aparición de daño de carácter cohesivo y fallo en la intercara sustrato-recubrimiento (delaminación). De esta forma se ha probado la viabilidad de utilizar este ensayo como un método para reproducir daños relacionados con solicitaciones de contacto similares a las existentes en aplicaciones de conformado de chapas metálicas.
2. La influencia de la configuración microestructural del acero utilizado como sustrato en un sistema recubierto por una capa de TiN depositada físicamente a partir de fase vapor, se hace evidente al observar diferencias en la aparición del mecanismo de delaminación. Dichas diferencias no son distinguibles utilizando un ensayo convencional de rayado, ni simples indentaciones bajo solicitaciones de carga monotónica.

3. Los efectos microestructurales a nivel del sustrato deben ser analizados bajo el criterio de resistencia a la nucleación de grietas radiales en los carburos primarios, por ser ésta una variable en el proceso de desprendimiento de la capa. Desde esta perspectiva, la relevante combinación óptima de resistencia y tenacidad intrínsecas de los carburos primarios de los aceros HWS y Universal, así como su morfología más redondeada, menor dimensión y distribución más homogénea, comparadas con las del 1.2379, han demostrado favorecer la adhesión en la intercara sustrato-recubrimiento de los primeros cuando se someten a sollicitaciones de contacto cíclico.
4. De la variable recubrimiento se extrajo que el micromecanismo de agrietamiento del nitruro de titanio presenta una tendencia clara bajo sollicitaciones de contacto monotónico y cíclico. Ella consiste en que el TiN depositado físicamente a partir de fase vapor por arco catódico tiende a agrietarse con mayor facilidad cuando se compara con su homólogo depositado por CVD. La presencia de microgotas en el primero parece ser un fenómeno crítico que favorece la nucleación de fisuras.
5. La ausencia de delaminación en el sistema TiN (CVD) + Universal respecto al sistema depositado por PVD podría atribuirse principalmente a tres factores: el acabado superficial del recubrimiento (libre de microgotas), la no incidencia de grietas en la intercara, y en mayor medida a la zona intermedia de difusión química propia de las deposiciones realizadas por CVD que favorece altamente la adherencia entre la capa y el sustrato.
6. El mecanismo de daño final observado en el sistema W-C:H + Universal fue la emergencia de grietas radiales, las cuales se ubican fuera de la zona de contacto y en la vecindad de la huella. Dicho mecanismo coincide con la fisuración de carburos primarios en la intercara sustrato-recubrimiento.
7. Existen diferencias en los mecanismos que conllevan la delaminación en los sistemas con recubrimientos TiC (CVD) y TiN (PVD). Ambos coinciden en que los defectos asociados a la presencia de microgotas favorece el desprendimiento de la capa. Sin embargo, en el primer caso éstas actúan como un tercer cuerpo que conlleva a un fenómeno claro de desgaste, mientras que en el segundo dichas gotas actúan como enlaces con las grietas

provenientes de la intercara y que tienen su origen en la fisuración de los carburos primarios.

7.2 PROPUESTAS FUTURAS

1. Evaluar la influencia de la orientación de forja de los carburos primarios en el comportamiento global a fatiga por contacto de un sistema sustrato-recubrimiento.
2. Investigar si la adherencia de un recubrimiento sometido a contacto cíclico aumenta en un sistema cuyo sustrato posee un tratamiento termoquímico superficial previo a la deposición física a partir de fase vapor de un recubrimiento.
3. Analizar el mecanismo de propagación de fisuras inducidas por indentación esférica en recubrimientos con una arquitectura multicapa y su interacción con el sustrato.
4. Estudiar el comportamiento tribo-mecánico inducido por el efecto de aplicar cargas cíclicas por contacto esférico de recubrimientos de bajo coeficiente de fricción diferentes a los DLC, por ejemplo el MoS_2Ti .
5. Generar un modelo de simulación por métodos de elemento finito para estimar la magnitud de esfuerzos críticos y número de ciclos necesarios para generar un mecanismo de daño de tipo adhesivo (delaminación) de un recubrimiento depositado sobre un sustrato metálico con partículas cerámicas embebidas en la matriz.

ANEXO 1. Huellas de nanoindentación

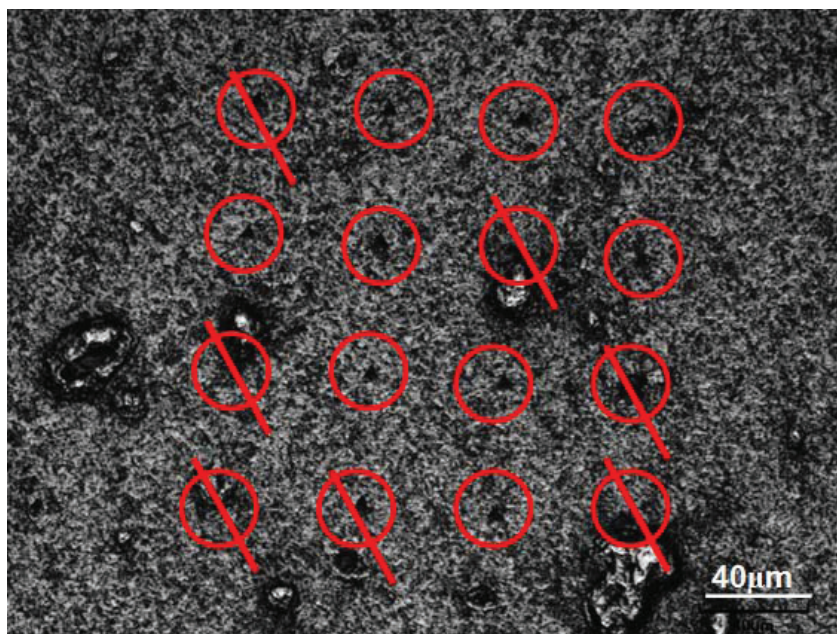


Figura A1-1. Matriz de huellas de indentación Berkovich correspondientes al sistema TiC + Universal.

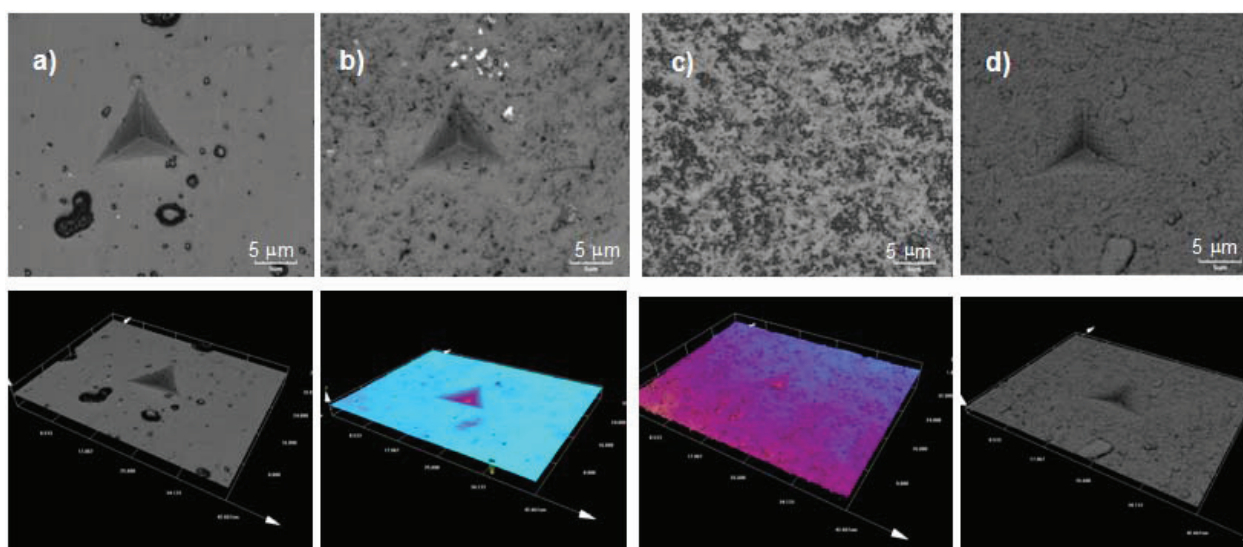


Figura A1-2. Huellas de indentación Berkovich sobre la superficie de los recubrimientos: a) TiN (PVD), b) TiN (CVD), c) TiC (CVD) y d) W-C:H (PVD).

ANEXO 2. Mapas de secuencia del daño

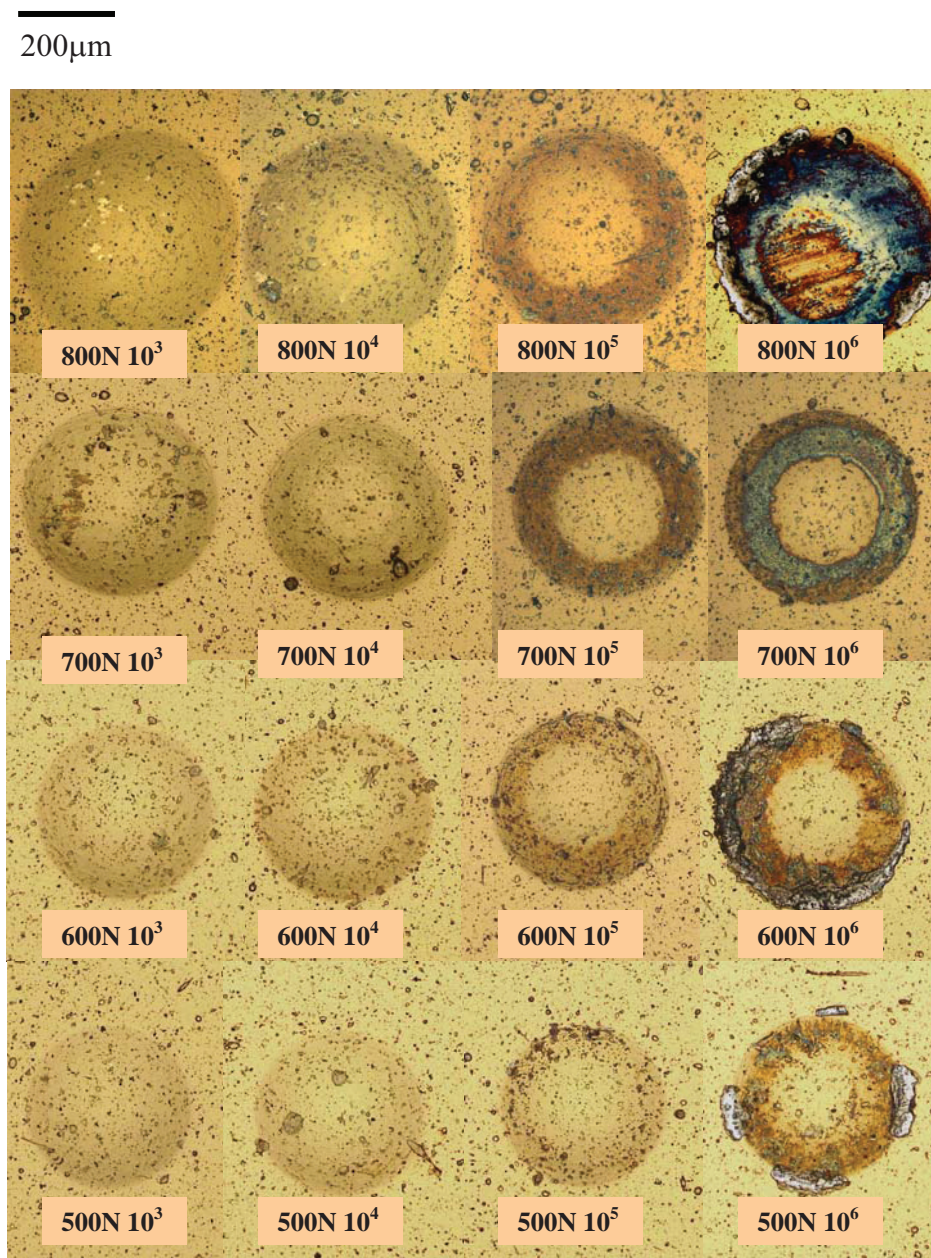


Figura A2-1. Secuencia del daño en el sistema TiN (PVD) + 1.2379.

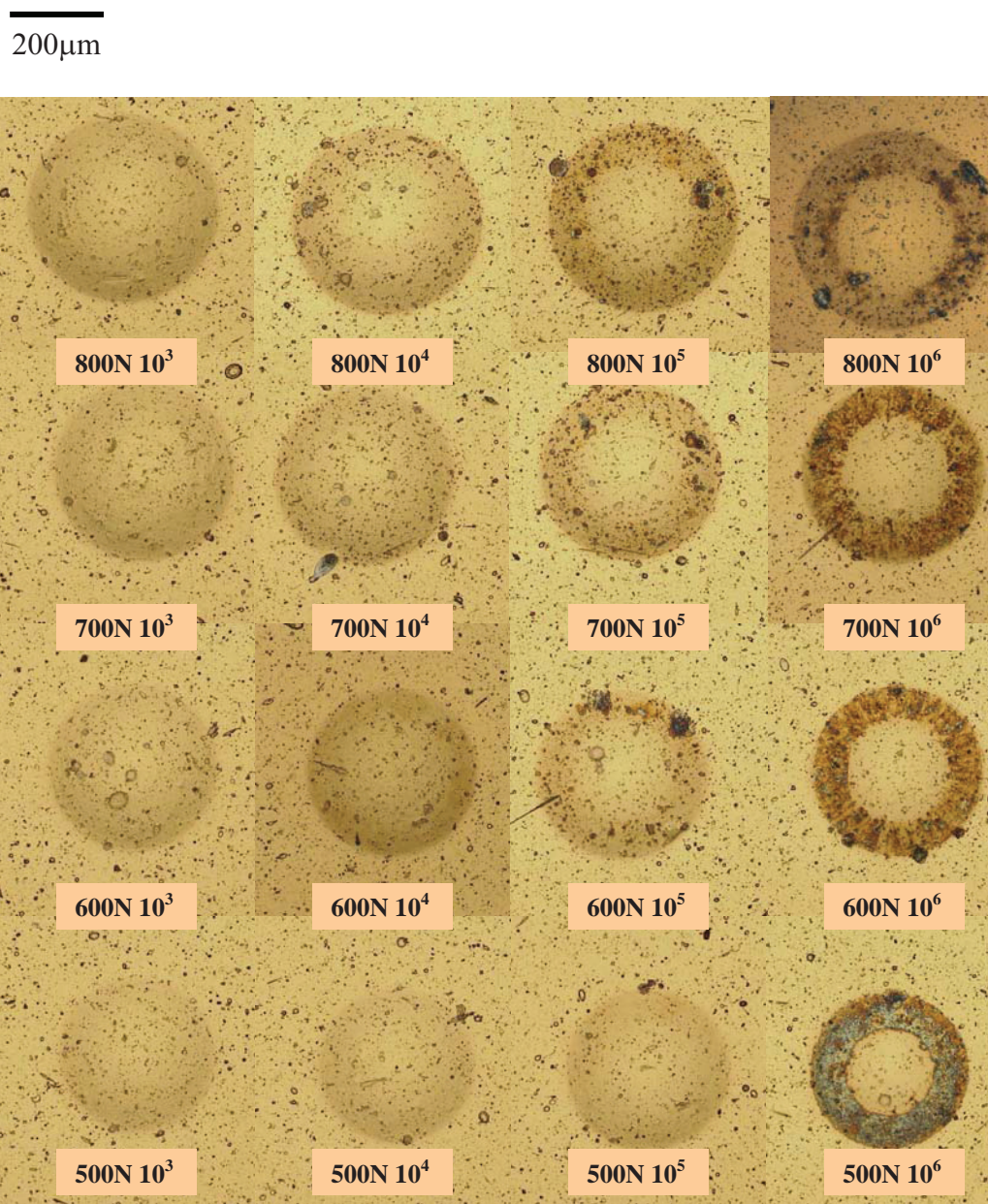


Figura A2-2. Secuencia del daño en el sistema TiN (PVD) + Universal.

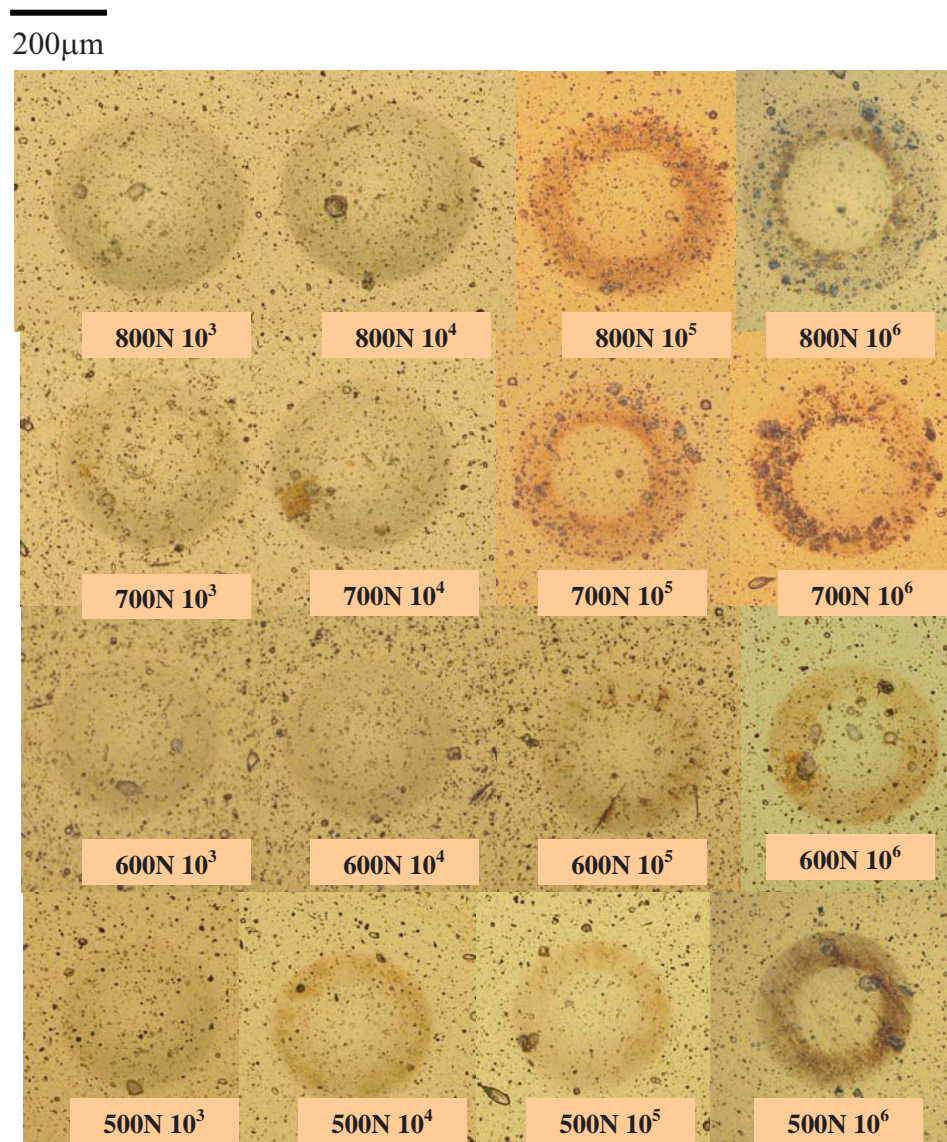


Figura A2-3. Secuencia del daño en el sistema TiN (PVD) + HWS.

ANEXO 3 Publicaciones y Congresos

Publicaciones

- G. Ramírez, A. Mestra, B. Casas, I. Valls, R. Martínez, R. Bueno, A. Góez, A. Mateo, L. Llanes. *Influence of substrate microstructure on the contact fatigue strength of coated cold-work tool steels*. Surface and Coatings Technology, ISSN 0257-8972, 10.1016/j.surfcoat.2011.12.012.
- G. Ramírez, E. Tarrés, B. Casas, I. Valls, R. Martínez, L. Llanes. *Contact fatigue behavior of PVD-coated steel*. Plasma Processes and Polymers 6 (2009) S588–S591.
- G. Ramírez, B. Casas, I. Valls, R. Martínez, R. Bueno y L. Llanes. *Contact fatigue behavior of TiN film deposited onto cold-work tool steels*. Proceedings of the 8th International Tooling Conference: Tool Steels. Eds. P. Beiss, C. Broeckmann, S. Franke y B. Keysseltz, RWTH Aachen University, Aachen, Alemania, Vol. II (2009) 661-673.
- G. Ramírez, R. Martínez, F. Montalà, B. Casas, I. Valls, L. Llanes. *Influencia de la técnica de deposición de capas de TiN en el comportamiento a la fatiga por contacto de aceros de herramienta recubiertos*. XII Congreso Nacional de Tratamientos Térmicos y de Superficie: TRATERMAT 2010, Actas del Congreso. Eds. R. Rodríguez Trías, J. A. García Lorente, AIN, Pamplona (2010).
- G. Ramírez, A. Góez, B. Casas, I. Valls, R. Martínez, L. Llanes. *Enhanced contact fatigue behavior of coated tool steels by using PM substrates*. International Powder Metallurgy Congress and Exhibition, EURO PM2009. Copenhagen, Denmark (2009), 227-232.
- G. Ramírez, E. Tarrés, B. Casas, I. Valls, R. Martínez, L. Llanes. *Respuesta mecánica bajo sollicitaciones de contacto en aceros recubiertos*. Anales de la Mecánica de Fractura 25, Sigüenza, España Vol. I (2008) 139 -144.

Presentación oral en congresos

- III Congreso Nacional de Pulvimetalurgia. *Enhanced contact fatigue behavior of coated tool steels by using PM substrates*. Valencia, España (2010).
- Eleventh International Conference on Plasma Surface Engineering. *Contact fatigue behaviour of PVD-coated steels*. Garmisch-Partenkirchen, Alemania (2008).
- Anales de Mecánica de la Fractura comunicaciones presentadas en el XXV. Encuentro del Grupo Español de Fractura *Respuesta mecánica bajo solicitaciones de contacto en aceros recubiertos*. Sigüenza, España (2008).
- International Powder Metallurgy Congress and Exhibition EURO PM2009. *Enhanced contact fatigue behavior of coated tool steels by using PM substrates*. Copenhagen, Denmark (2009).

Presentación de posters en congresos

- 6th EEIGM International Conference Advanced Materials Research. *Influence of substrate microstructure on the contact fatigue strength of coated cold-work tool steels*. Nancy, France (2011)
- Congreso Tool 09. *Contact fatigue behavior of TiN film deposited onto cold-work tool steels*. Aachen, Alemania (2009).

